Д. Н. ЗУБАРЕВ

НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ズバーレフ

非平衡統計熱力学 上

久保亮五 監訳

鈴木増雄
山崎義武 訳

丸善株式会社

Д. Н. ЗУБАРЕВ

НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ⟨НАУКА⟩
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1971

序

本著の目的とするところは，非平衡統計熱力学の現状を，平衡統計熱力学の自然な一般化として，ある統一的観点から論ずることにある．

論理的には，非平衡過程の統計理論をまず論じて，その極限的な場合として平衡系の統計理論を論じるべきとも考えられよう．しかし非平衡統計熱力学と平衡統計熱力学とは，かけ離れた発展段階にあるので，そのような論法は，現時点では当を得ていない．したがって，I章とII章ではまず平衡系の古典統計力学と量子統計力学の基礎的概念を，平衡系の基本的な熱力学関係を導くのに必要な程度に簡単に説明する．

I, II 章の目的は，III, IV 章でギブスの統計集団の考え方を非平衡統計熱力学に移す試みが論じられるので，その準備としてギブスの統計集団の一般論を復習することである．

古典統計力学は，量子的補正を無視してもよいときの量力統計力学の極限的な場合として論じてもよいわけであるが，ここでは，わざわざ，I章を設けて，古典統計力学の説明にあてる．なぜなら，量子統計の極限としてあっさり扱うには，あまりにも古典統計力学は独自の面白さをもっており，また多くの問題を考える場合に有効だからである．

古典統計力学と量子統計力学の方法は，問題の原理的な設定の仕方に関して，多くの共通点をもち，その基礎づけにおいてはしばしば同様の困難に出会う．量子論から古典論への極限移行については，後に，II章の終りでふれる．

III章では非平衡過程の検討に移り，外部の力学的摂動に対する統計的集団の応答を研究する．力学的摂動とは，すなわち外部場を加えることによって生ずる摂動のうちで，摂動エネルギーが，ハミルトニアンの付加項の形で表わされるものをいう．初期条件として平衡状態が使われる．揺動-散逸定理，分散式，総和則とその荷電粒子系への応用が説明される．

IV章では，熱的摂動を扱う．一般的には，これを摂動エネルギーとして一義的には表現することはできない．温度，圧力，粒子密度の空間的，時間的変化によって生ずる摂動は

そのような例である．この場合には，力学的摂動の場合よりも，もっと明確に統計集団を組み立てることが必要となる．

このような系を簡明に表現するために“運動の準定数”という考えを導入する．これによって非平衡統計演算子を組み立て，それをいろいろな問題，たとえば，多成分系における運動量，エネルギー，粒子数の輸送方程式，緩和方程式，運動方程式，および，クラマース-フォッカー-プランク型の方程式の導出などに適用することができる．この非平衡統計演算子は，その非平衡状態を定義するために選ばれたある物理量が，現時点だけではなく，ずっと過去にわたってその値を指定されている，という条件のもとに，情報エントロピーを最大にする条件によって定められる．Ⅳ章は，そのほとんどが著者の研究に基づくものである．

本著を読むにあたっては，ふつうの大学の課程で学ぶ程度の基本的な古典および量子統計力学の知識が必要である．

本著の執筆にあたっては，原稿の段階で，V. A. Moskalenko，Yu. L. Klimontovich，V. P. Kalashnikov，A. E. Marinchuk，L. A. Pokorovskii，A. G. Bashkirov，G. O. Balabanyan，M. V. Sergeev，S. V. Tishchenko，M. Yu. Novikov の諸氏に目を通していただき，多くの有益な助言と指摘をいただいたことに対し，深く感謝の意を表したい．

また，非平衡過程理論の諸問題に関して有益な議論をいただいたアカデミー会員，N. N. Bogolyubov 氏に，心から感謝する．

D. Zubarev

訳　者　序

Boltzmann 以来，100年の歴史をもつ統計力学におて，非平衡系の統計力学，という概念が，あるまとまりをもって登場してきたのは，およそ20年来のことであるから，まず新しい，といってよいだろう．また，この分野は統計力学の中で進んだ段階であるから，今日，手にできる多数の教科書でも，そこまでは立ち入らないのが普通である．しかし，もう今となれば，統計力学を専攻する人々でなくても，物理を勉強するには，この新しい統計力学にもある程度の理解をもつことが必要であろう．実際，物性物理はもちろん，プラズマ物理，あるいは核物理のようなところにもその影響は及んでいる．物理学では，対象の相違に必ずしもかかわらない，共通する原理，概念が基本的な役割をもつことはごく当然のことである．

100年前，Boltzmann によって始められたボルツマン方程式から出発する気体分子運動論は，もちろん，非平衡系をも取り扱うもので，その方法は，量子力学的な拡張をも含んで，今日でもさまざまな問題に適用され，きわめて重要なものである．しかし，ここにいう非平衡状態の統計力学は，この運動論的方法とは異なった立場に立つ．ある意味では両者は相補的である．

運動論的方法は，たとえば流れが存在する条件のもとにボルツマン方程式を解き，それによって流体力学の方程式を導き，またそこに現われる輸送係数をミクロな衝突のメカニズムから求める．これに対して，非平衡統計力学は，もっと一般的なものを目差している．平衡状態の統計力学が，Boltzmann に少しく後れて Gibbs によって一般的に定式化され，熱力学と対応する統計熱力学の美しい体系をつくっているように，非平衡系の統計力学も，分子衝突というような概念によらず，もっと一般的な体系に構成することはできないものであろうか．

この課題はずいぶん大きな野心で，とうていすぐには解決しない，あるいは無理な注文かもしれない．しかし，非平衡状態といっても，そう無制限にあらゆるものと欲張るもの

でなければ，答えやすい範囲から次第に解決を拡大してゆくことはできる．

歴史的な萠芽は古く，ブラウン運動に関するアインシュタインの理論に見いだされる．ブラウン粒子の拡散係数と移動度の間に成り立つアインシュタインの関係は，近年，揺動-散逸定理とよばれ，本書で述べられる非平衡系統計力学の中心をなす一般的原理の一つの表現であった．その後，ナイキストの熱雑音理論，オンサガーの輸送係数に関係する相反定理を経て，この四半世紀の間に非平衡系の統計力学はある限られた範囲ではあるが，一つの体系に発展し，様々な物理の分野に役立つようになった．また，それはさらに発展しつつある．

本書は，この発展に自らも大きな貢献をしたZubarev教授の手に成る教科書である．多年，この分野にかかわってきた筆者として，その日本語版の訳業に参加して，これを日本の読者に紹介することは大きな喜びである．原著は1巻であるが，出版の都合によって訳書としては2巻に分けた．

この上巻は，平衡系の統計力学から始めて線形応答理論までを取り扱う．下巻では，運動の保存量の関数としての非平衡統計演算子を用いる理論が展開される．これは主としてZubarev教授自身の研究による独自の体系である．

I章，II章はそれぞれ，古典系，量子系の統計熱力学で，III章への準備であるが，基本的な点について標準的な教科書よりも懇切ていねいに説かれている．III章の線形応答理論の解説も非常にていねいである．全体を通じて，くどいほどの繰返しがあるのは，親切すぎる憾みもある．しかし，わかった気でなかなか本当にはわからないものであるから，著者の親切は有難いことである．同時に，その親切に甘えて自分で考えないようではやっぱり本当にわからないことを警告しておきたい．

必要と思った箇所には訳者注を付した．特に線形応答理論に関しては，本文の叙述に多少，読者の混乱を招くおそれを感じたので重複をいとわず，付録として筆者の原論文に沿った解説を加えた．

大学学部，大学院の基本的な統計力学のコースとして，熱平衡系から非平衡系の線形応答理論までをカバーするとすれば，本書は教科書として，また参考書として大いに有用であろうと思う．

本書の訳業にあたっては，山崎享子氏に翻訳の最初の段階から，原稿の清書，校正に至るまで，多大の御援助をいただいたことを深く感謝する．

1976年5月　　　　　　　　　　　　　訳者一同にかわって

久　保　亮　五

目　　次

下 巻 目 次

前　　章

通常の統計熱力学が平衡熱力学の理論的基礎であるように，非平衡統計熱力学は，非平衡熱力学の理論的基礎である[1]．非平衡統計熱力学は，統計力学に基づいて，いろいろな物理系（気体，液体，固体）におけるエネルギー，運動量，粒子の輸送過程を研究するものである．その課題は，可能な限り“基本原理から”統計力学の方法によって非平衡熱力学方程式を導くこと，すなわち，量子力学や古典力学の式から，微視的特徴を通じて輸送係数を求め，その対称性の根拠づけを行ない，散逸-揺動定理を説明することである．

不可逆過程の理論のうち，もっとも高度に発展している方法は分布関数に対する運動論的方程式の方法であるが，これは Boltzmann によって提唱され，具体化され，さらに後になって Bogolyubov[2]，Kirkwood[3]，Born と Green[4]，van Hove[5]，その他[6,7] によって，基礎づけられ，発展されたものである．この方法は，非平衡熱力学方程式の導出や，輸送係数の計算を可能ならしめる．これは，実際問題として非常に重要であるが，しかし，十分に密度の小さい，あるいは，粒子間の相互作用の十分に弱い気体に，その適用が限られる．したがって，もっと一般的な系に対して，統計力学に基づいて不可逆熱力学の方程式を導くのにはどうしたらよいかという課題が残されている．

ふつうの線形の現象論的非平衡熱力学は，系が弱い非平衡状態にあるとき，すなわち，完全な統計的平衡状態からあまり外れていない場合に，任意の系に適用できる．この現象論的理論が純粋な巨視的理論でないことは心に留めておくべきであろう．これは公理論的熱力学の方法とともに，微視的水準の議論，すなわち，粒子が力学の運動方程式にしたがうという事実を利用している．たとえば，運動方程式が時間反転に関して不変であることから，オンサガーの相反定理が導かれる．しかし，この場合に用いられたのは運動方程式の存在だけで，ハミルトニアンの形に関する具体的な形ではない．非平衡統計熱力学は，この方向をさらに押し進めたものであって，最初から対象とする系をある一定のハミルトニアンで表現することから出発し，あらわに運動方程式を利用する．

非平衡統計熱力学は，確かに，平衡統計熱力学をさらに発展させたものである．しかし，20世紀のはじめ，Gibbs[8]によってその基礎が築かれ，今日では十分に成熟した理論体系である後者に対比すれば，前者はまだ発展過程にあって，完成された理論というにはほど遠い．

不可逆過程の理論には，ギブスの方法のように，任意の系に適用できる一つの普遍的な方法というものはなく，ボルツマン方程式がたてられるような系などの極限的な場合にのみ，正確な取扱いが可能なのだという考えは最近まで一般に浸透していたし，また今でも，かなり多くの人々はそう思っている．

ここ10年間の不可逆過程の理論の発展は，任意の系に適用可能な不可逆過程の統計熱力学の樹立のために大きな前進の歩みが踏み出され（文献9-13を見よ），理論はすでにその方法を完成しつつあることを示している．こうして1951年に，ゆらぎと一般的な雑音の理論に関する論文の中で，Callen と Welton が述べた次の考えが，ますます確かなものとなりつつある．すなわち，“ここに導いた平衡系のゆらぎと不可逆性の間の関係は，統計的集団の方法を利用する不可逆理論の一般的方法を与えるものとわれわれは考える”．この方向に沿って今までに得られた成果をまとめることが本書の意図である．

われわれは，統計力学の方法を用いて，熱力学的巨視的系，たとえば，気体，液体，固体における非平衡過程を研究する．したがって，本書で扱われる系はすべて，多数の粒子から成り，それぞれあるハミルトニアンによって決定される量子力学（あるいは古典力学）の法則にしたがうものと考える．（平衡統計力学については文献15-19などを参照のこと.）

完全な平衡状態とは異なるすべての状態を熱力学系の**非平衡状態**とよび，非平衡状態を含む過程を**非平衡過程**とよぶ．

系の中にエントロピーを増大させる過程（たとえば，拡散，粘性，熱伝導，正常な金属中の電気伝導など）を**不可逆過程**とよぶ．不可逆過程は，また，**散逸過程**ともよばれる．

I　古典系の平衡統計熱力学

統計熱力学は，平衡過程，非平衡過程のいかんにかかわらず，系を構成する粒子全体の量子的あるいは古典的力学方程式から出発する．この方程式系を解くことは，変数が非常に多いために，事実上，不可能である．また，たとえ可能であるとしても，このように膨大な方程式の初期条件を与えることは，実験的可能性の限界を越えている．したがって，このような系を研究するには，古典統計力学には分布関数を導入し，量子統計力学には統計演算子を導入して，それに基づく統計力学の方法が用いられる．

I 章では，平衡系の古典統計力学の基本的概念，すなわち，古典力学にしたがう粒子系に対するギブス統計集団の方法を取り上げる．

1.　分　布　関　数

1・1　相互作用のある粒子系の分布関数

有限ではあるが，巨視的な大きさの体積 V の中で，互いに相互作用する N 個の同種粒子系を考える．簡単のために，粒子は内部自由度をもたないと仮定する．

古典力学の場合，各粒子の力学状態は，粒子の座標 $\boldsymbol{q}$ と運動量 $\boldsymbol{p}$ が与えられると定まる．ただし，$\boldsymbol{q}$ と $\boldsymbol{p}$ は，それぞれ，三つのデカルト座標 q^α の集合と，運動量成分 p^α($\alpha=1, 2, 3$) の集合を表わす．系全体の力学状態は，全粒子の座標 $\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N$ と運動量 $\boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N$ の組によって，すなわち，$6N$ 次元の位相空間 ($\boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N$; $\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N$) で定義される．

系の力学的運動は，次のハミルトン方程式によって決まる：

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{q}_k}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_k}, \qquad \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_k}{\mathrm{d}t}=-\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}_k} \qquad (k=1, 2, \cdots, N). \tag{1・1}$$

ここに

$$H=H(\boldsymbol{p}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{p}_N\,;\ \boldsymbol{q}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{q}_N\,;\ t)$$

は，系全体のハミルトニアンで，既知とする．たとえば，ポテンシャル $\phi(|\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_k|)$ で表わされる，中心対称２体相互作用をもつ N 粒子系のハミルトニアンは，次の形をとる：

$$H=\sum_k \frac{\boldsymbol{p}_k^{\,2}}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq k}\phi(|\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_k|). \qquad (1\cdot 2)$$

これに対応する運動方程式は

$$\dot{\boldsymbol{q}}_k=\frac{\boldsymbol{p}_k}{m}, \qquad \dot{\boldsymbol{p}}_k=-\sum_{i\neq k}\frac{\partial\phi(|\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_k|)}{\partial \boldsymbol{q}_k}=\boldsymbol{F}_k \qquad (k=1,\ 2,\ \cdots,\ N) \qquad (1\cdot 3)$$

となる．ここに，$\boldsymbol{F}_k$ は，k 以外の全粒子が，粒子 k に働く相互作用の力である．体積 V が有限であることを考慮に入れるには，(1・2) に，粒子座標に依存し，体積 V の中では一定で，任意の粒子の座標が境界に接近するとき，急速に無限大になるポテンシャル関数 $U_{\mathrm{r}}(\boldsymbol{q}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{q}_N)$ を加えればよい．

統計力学では，力学過程を確率論的に解釈する．Gibbs にならって，与えられたただ一つの系ではなく，同じ巨視的条件のもとにある，与えられた系と同じ多数の系（結局は無限個の系）を考える．すなわち，系の巨視的状態を“表現する”統計集団を導入する．

外部条件が巨視的な意味で等しいというのは，統計集団のすべての構成要素が同じ値の巨視的パラメタで（起こりうるゆらぎは別として）特徴づけられ，外界との接触の仕方も同じ，すなわち，エネルギー源も，粒子源も，あるいは可動性のピストンも同型であることを意味する．このことは，それがなければ任意である粒子の座標と運動量に制限を与える．

統計集団に含まれる各々の系には，位相空間の点 $(\boldsymbol{p}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{p}_N\,;\ \boldsymbol{q}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{q}_N)$，あるいは，簡単に $(p,\ q)$ が対応する．時間とともに各位相点は，式 (1・1)，(1・3) にしたがって，位相空間で固有の軌道を描く．

統計集団は，位相空間での系の分布の，確率密度を表わす分布関数

$$f(p,\ q,\ t)$$

によって与えられる．これは

$$\mathrm{d}w=f(p,\ q,\ t)\mathrm{d}p\mathrm{d}q \qquad (1\cdot 4)$$

が $(p,\ q)$，すなわち，点 $(\boldsymbol{p}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{p}_N\,;\ \boldsymbol{q}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{q}_N)$ 近傍の位相体積素片 $\mathrm{d}p\mathrm{d}q$ に，時刻 t において系を見いだす確率となるように定義されている．

1・2　規　　格　　化

可能なすべての状態の確率の和は１でなければならないので，分布関数 (1・4) は，規

格化条件

$$\int f(p,\ q,\ t)\mathrm{d}p\mathrm{d}q=1 \tag{1・4 a}$$

を満たす.

しかし，このような分布関数の規格化は不便である．古典統計は，量子効果の無視できる，十分高温の場合の量子統計の極限的場合であるが，規格化（1・4 a）は，量子統計から古典統計への極限的移行に対応しない．したがって，別の規格化をもつ分布関数を用いた方が便利である.

量子力学によれば，粒子の運動量と座標の古典力学的概念は，それが量子力学と矛盾する結果を導くことがないかぎり，準古典近似の枠内だけで導入できる．準古典近似で，粒子 i の一次元運動に対する位相の最小の単位の大きさは，プランクの定数 $h=2\pi\hbar$ に等しい：

$$\Delta q_i^x \Delta p_i^x \geq h.$$

したがって，1粒子の位相空間で，最小のセルの大きさは h^3, N 粒子の位相空間では，h^{3N} である．ゆえに，h^{3N} の値は，位相体積の自然な単位である．よって，無次元の位相体積素片 $\mathrm{d}p\mathrm{d}q/h^{3N}$ を用いて規格化される分布関数を導入するのが便利である.

さらに，量子力学では，同種粒子を置き換えても状態は不変であり，量子力学の極限的場合である古典力学においてもこの性質が保持されることを考慮しなければならない．N 個の同種粒子に対する置換の数は $N!$ であり，相異なる状態のみを考慮しなければならないことから，位相体積素片は，$N!$ で割らなければならない.

以上のことから，単位 h^{3N} に，粒子の同種性を考慮した位相体積素片 $\mathrm{d}p\mathrm{d}p/N!h^{3N}$ を用いた無次元分布関数を導入するのが便利である．したがって，分布関数 $f(p,\ q,\ t)$ は，（1・4）ではなく表式

$$\mathrm{d}w=f(p,\ q,\ t)\frac{\mathrm{d}p\mathrm{d}q}{N!\,h^{3N}} \tag{1・5}$$

で定義した方がよい．この場合，分布関数の規格化条件は，

$$\int f(p,\ q,\ t)\mathrm{d}\Gamma=1 \tag{1・5 a}$$

となる．ただし，

$$\mathrm{d}\Gamma=\frac{\mathrm{d}p\mathrm{d}q}{N!\,h^{3N}} \tag{1・5 b}$$

は，無次元体積素片である．（1・5a）の積分は，相異なる状態に関する和に対応する．古

典力学を量子力学の極限的場合と考えると，正しくこの規格化条件が得られることが示される（14節参照）．

位相体積の係数 $1/N!$ は量子力学が生まれる以前に，ギブスの逆説，すなわち同温，同圧のときの同種気体を混合するさい，エントロピーが増加するという逆説を避けるために，Gibbs によって導入されたものである．彼は“種位相”p, q と“類位相”（これに対して，位相体積は $N!$ で除される）とを区別し，分布関数を類位相に対して規格化した．

分布関数 $f(p, q, t)$ がわかると，任意の力学変数 $A(p, q)$ の平均値，すなわち，

$$\langle A\rangle=\int A(p, q)f(p, q, t)\mathrm{d}\Gamma \tag{1・6}$$

が計算できる．規格化は，（1・5 a）による．

2.　リウヴィル方程式

2・1　位相体積の不変性に関するリウヴィルの定理

分布関数を確率密度として導入できるのは，まったく確率の概念を含まない，純粋にメカニカルな定理であるリウヴィルの定理のおかげである．

リウヴィルの定理によると，ハミルトン形式の力学方程式（1・1）にしたがう系に対して，位相体積は，系が運動するとき一定に保たれる．すなわち，もし初期時刻 t_0 で，位相点 (p^0, q^0) が位相空間のある初期領域 G_0 にあるならば，時刻 t において，位相点は領域 G_t に移り，対応する二つの位相体積は等しい：

$$\int_{G_0}\mathrm{d}p^0\mathrm{d}q^0=\int_{G_t}\mathrm{d}p\mathrm{d}q. \tag{2・1}$$

あるいは，無限小の位相体積素片に対して次式が成り立つ：

$$\mathrm{d}p^0\mathrm{d}q^0=\mathrm{d}p\mathrm{d}q. \tag{2・2}$$

換言すれば，位相空間で系の運動を表わす位相点の運動は，非圧縮性の液体の運動に似ている．

リウヴィルの定理を証明するためには，積分変数 p, q を，p^0, q^0 で置き換えて，（2・1）の右辺の積分を変数変換する：

$$\int_{G_t}\mathrm{d}p\mathrm{d}q=\int_{G_0}\frac{\partial(p, q)}{\partial(p^0, q^0)}\mathrm{d}p^0\mathrm{d}q^0$$

ここで，$\partial(p, q)/\partial(p^0, q^0)$ は，変数 p, q から変数 p^0, q^0 への変換のヤコビアンである．これは，要素 $\partial x_i/\partial x_k{}^0$ をもつ行列式の形で表わされる．ただし，x_i は，運動量と座標 p_i,

q_i の総称で，x_k^0 は，p_k^0, q_k^0 の総称である．

このヤコビアンは，ハミルトン方程式から１に等しい．すなわち，

$$\frac{\partial(p,\ q)}{\partial(p^0,\ q^0)}=1. \tag{2・3}$$

式（2・3）は，ヤコビアンを時間で微分して，直接証明できる[2]．しかし，Gibbs[1] によると，まず，次の関数行列式の性質を用いた方が簡単である：

$$\frac{\partial(p,\ q)}{\partial(p^0,\ q^0)}=\frac{\partial(p',\ q')}{\partial(p^0,\ q^0)}\frac{\partial(p,\ q)}{\partial(p',\ q')}$$

ただし，p', q' は，任意の時刻 t' での運動量と座標の値である．t_0 と t' を一定とみなして，この等式を t で微分する：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial(p,\ q)}{\partial(p^0,\ q^0)}=\frac{\partial(p',\ q')}{\partial(p^0,\ q^0)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial(p,\ q)}{\partial(p',\ q')}.$$

t' は任意だから，微分した後で $t'=t$ と置ける．ヤコビアンの中の主対角成分の項だけが残り，次式が得られる：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial(p,\ q)}{\partial(p^0,\ q^0)}=\frac{\partial(p,\ q)}{\partial(p^0,\ q^0)}\sum_i\left(\frac{\partial\dot{p}_i}{\partial p_i}+\frac{\partial\dot{q}_i}{\partial q_i}\right) \tag{2・4}$$

（文献 2, 20 参照）．ところで，運動方程式（1・1）により

$$\frac{\partial\dot{p}_i}{\partial p_i}+\frac{\partial\dot{q}_i}{\partial q_i}=0. \tag{2・5}$$

したがって，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial(p,\ q)}{\partial(p^0,\ q^0)}=0 \tag{2・6}$$

すなわち，ヤコビアンは時間に依存しない．

初期条件

$$\left.\frac{\partial(p,\ q)}{\partial(p^0,\ q^0)}\right|_{t=t_0}=1$$

を使って，ヤコビアン（2・3）が実際に１に等しいことが確かめられる．よってリウヴィルの定理が証明された．

2・2 リウヴィル方程式

2・1 項でリウヴィルの定理を導出し，定式化したときは，分布関数の概念はまだどこでも用いなかった．それはまた，力学の定理としては当然のことである．もしここで１節のように分布関数を導入すれば，別の形でリウヴィルの定理が定式化できるであろう．

リウヴィルの定理から，分布関数は，位相軌道に沿って一定である．このことは，同定理の一つの定式化とみなされる．

事実，系を表わす点が位相空間を運動するとき，位相点の数は不変である；時刻 t に位相体積素片 $\mathrm{d}p\mathrm{d}q$ の中に存在する全位相点は，時刻 t' に位相体積素片 $\mathrm{d}p'\mathrm{d}q'$ の中に移る．したがって，

$$f(p,\ q,\ t)\mathrm{d}p\mathrm{d}q=f(p',\ q',\ t')\mathrm{d}p'\mathrm{d}q'.$$

リウヴィルの定理から，$\mathrm{d}p\mathrm{d}q=\mathrm{d}p'\mathrm{d}q'$ なので，

$$f(p,\ q,\ t)=f(p',\ q',\ t') \tag{2・7}$$

すなわち，f は位相軌道に沿って一定である．

実際の問題でより頻繁に利用されるもう一つの便利な定式化を行ない，分布関数に対するリウヴィル方程式を導こう．

t が $t'=t+\mathrm{d}t$ に無限に近いとすると，(2・7) から

$$f(p,\ q,\ t)=f(p+\dot{p}\mathrm{d}t,\ q+\dot{q}\,\mathrm{d}t,\ t+\mathrm{d}t).$$

さらに，関数 f が微分可能であると仮定すると，f に対し次の微分方程式が得られる：

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial f}{\partial t}+\sum_k\left(\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}_k}\cdot\dot{\boldsymbol{p}}_k+\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{q}_k}\cdot\dot{\boldsymbol{q}}_k\right)=0. \tag{2・8}$$

ハミルトン方程式を考慮すると，方程式 (2・8) もリウヴィル方程式となる：

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\sum_k\left(\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}_k}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}_k}-\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_k}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{q}_k}\right). \tag{2・9}$$

(2・9) の右辺の和は，関数 H と f に対する**ポアソン括弧式**とよばれる：

$$\{H,\ f\}=\sum_k\left(\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}_k}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}_k}-\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_k}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{q}_k}\right)\equiv\frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial f}{\partial p}-\frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial f}{\partial q}. \tag{2・10}$$

したがって，リウヴィル方程式は，次のように書ける．

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\{H,\ f\} \tag{2・11}$$

この方程式は，平衡，非平衡，いずれの場合にも，統計集団を組み立てるための基本式である．f が時刻 $t=t_0$ で既知なら，任意の時刻 t での分布 f と，外部摂動に対する統計的な系の応答は，(2・11) から得られる（III章参照)．

リウヴィル方程式は，位相空間における位相点運動に対する連続方程式の形をしている．$6N$ 次元の位相空間での位相点の運動を，密度 f の“液体”の運動とみなせば，リウヴィル方程式に対する簡単で直観的な説明が得られる．流速度は，この空間のベクトル $\dot{\boldsymbol{p}}_1,\ \cdots,\ \dot{\boldsymbol{p}}_N;\ \dot{\boldsymbol{q}}_1,\ \cdots,\ \dot{\boldsymbol{q}}_N$ で表わされる．したがって，位相点の保存条件，すなわち，位相

空間における連続方程式は，次の形になる：

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\sum_k\left[\frac{\partial}{\partial p_k}\cdot(f\dot{p}_k)+\frac{\partial}{\partial q_k}\cdot(f\dot{q}_k)\right]=0. \qquad (2\cdot 12)$$

ここに，括弧の中は，流れのベクトルの $6N$ 次元発散である．和の中でその微分を行ない，ハミルトン方程式によって式（2・5）が成り立つことを考慮すると，式（2・12）は(2・8)の形になり，リウヴィル方程式と一致することがわかる．(2・5)によって“液体”の運動は，非圧縮性である．

統計平衡の場合，f と H は時間に依存しないので，リウヴィル方程式は，

$$\{H, f\}=0 \qquad (2\cdot 13)$$

で表わされる．このとき分布関数は，運動の一つの積分である．

実際，リウヴィル方程式は，線形偏微方程式で，ハミルトン方程式は，それに対応する特性常微分方程式系である．したがって，（2・9）の一般解は，（1・1）の系のすべての積分の任意関数である．

2・3　分布関数の時間発展

分布関数の時間発展を調べるためには，リウヴィル方程式（2・11）を，

$$i\frac{\partial f}{\partial t}=-Lf \qquad (2\cdot 14)$$

という形で書くと便利である．ここに，L は，

$$iLf=\{H, f\} \qquad (2\cdot 14\text{ a})$$

の関係式で定義される線形演算子で，**リウヴィル演算子**とよばれる．

リウヴィル方程式を（2・14）の形で表わすと便利なわけは，演算子 L がエルミートで，エルミート演算子の既知の性質を利用できるからである．L がエルミートであることは容易にわかる．事実，位相体積の境界で0になる任意の関数 $\varphi_m(p, q)$，$\varphi_n(p, q)$ に対して，ポアソン括弧を部分積分すれば，次式が得られる：

$$\int\varphi_m{}^*(L\varphi_n)\mathrm{d}p\mathrm{d}q=\int\varphi_n(L^*\varphi_m{}^*)\mathrm{d}p\mathrm{d}q. \qquad (2\cdot 15)$$

（2・15）は，演算子 L のエルミート性の条件である．

リウヴィル方程式（2・14）とシュレーディンガー方程式

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=H\Psi$$

の間には，形式的な類似性がある．すなわち，L と H は，線形エルミート演算子である．

この類似性は，Prigogine[3] によって，量子力学の方法を古典統計力学に移すさいに広く利用された．

ハミルトニアン（1・2）に対し，リウヴィル演算子 L は，

$$L=i\sum_k\left(\frac{\boldsymbol{p}_k}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}_k}+\boldsymbol{F}_k\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_k}\right) \tag{2・16}$$

の形で表わされ，時間に依存しない．

$t=0$ で，分布関数の初期値が既知なら，リウヴィル演算子（2・14 a）を使って，リウヴィル方程式の解を形式的に表わすことができる．この解は，L が時間に依存しないなら

$$f(p,\ q,\ t)=\mathrm{e}^{iLt}f(p,\ q,\ 0) \tag{2・17}$$

の形になる．

（2・17）を t で微分すれば，実際，この関数がリウヴィル方程式

$$\frac{\partial f(p,\ q,\ t)}{\partial t}=iL\mathrm{e}^{iLt}f(p,\ q,\ 0)=iLf(p,\ q,\ t)$$

と初期条件

$$f(p,\ q,\ t)|_{t=0}=f(p,\ q,\ 0)$$

を満たすことがわかる．

われわれは，以下でも，このリウヴィル方程式の形式的積分をしばしば利用する．

力学変数 A $(p,\ q,\ t)$（変数 t は，あらわな時間依存性を表わす）の運動方程式を考えよう．そのために，p と q がハミルトン方程式にしたがって時間に依存することを考慮して，$A(p,\ q,\ t)$ を時間で微分すると，

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial A}{\partial t}+\{A,\ H\} \tag{2・18}$$

が得られる*.

さて，A の時間微分の平均値は，A の平均値の時間微分に等しいことを示そう．事実，$A(p,\ q,\ t)$ の平均値は，時刻 t で，

$$\langle A\rangle=\int A(p,\ q,\ t)f(p,\ q,\ t)\mathrm{d}\Gamma \tag{2・19}$$

に等しい．ここで，$f(p,\ q,\ t)$ は，リウヴィル方程式（2・11）を満たす．(2・19）を時間微分し，f に対するリウヴィル方程式を用い，ポアソン括弧を部分積分すると†

---

*（訳註）誤解を避けるためにはこの A は $A(p(t),\ q(t),\ t)$ とはっきり書くのがよい．同時に，ハミルトン方程式（1・1）が，$p_k(t),\ q_k(t)$ $(k=1,\ \cdots,\ N)$ に対する常微分方程式であることをはっきり認識しなければならない．

†（訳註）（2・19）の右辺の A の中では，$p,\ q$ はハミルトン方程式（1・1）で動いているものではない．時間 t による変化は，分布関数 f の時間的発展と，A が直接時間をパラメタとして含むためのものだけである．右辺の微分に（2・18）を使うのではない．

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle=\int\left(\frac{\partial A}{\partial t}+\{A,\ H\}\right)f\,\mathrm{d}\Gamma$$

が得られる．すなわち，求める式が導かれた：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle=\left\langle\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}\right\rangle. \tag{2・19 a}$$

A が，時間にあらわに依存しないなら，

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=\{A,\ H\}=-iLA \tag{2・20}$$

すなわち，力学変数は，リウヴィル方程式に似ているが，ポアソン括弧の前の符号が逆になっている方程式にしたがう*.

$t=0$ のときの力学変数 $A(0)$ が既知で，L が時間にあらわに依存しないなら，(2・20) は，形式解

$$A(t)=\mathrm{e}^{-iLt}A(0) \tag{2・21}$$

をもつ†. すなわち，リウヴィル演算子を使って，力学変数の時間発展が表わせる．

演算子 e^{-iLt} は，**時間発展演算子**とよばれる．それは任意関数 $\varphi(p(0),\ q(0))$ に作用して，$\varphi(p(t),\ q(t))$ に変える．すなわち，

$$\mathrm{e}^{-iLt}\varphi(p(0),\ q(0))=\varphi(p(t),\ q(t)) \tag{2・21 a}$$

ここに，$p(t)$, $q(t)$ は，H があらわに時間に依存せず，初期条件が，$p(t)|_{t=0}=p(0)$, $q(t)|_{t=0}=q(0)$ であるようなハミルトン方程式の解である．

(2・21 a) の関係は，リウヴィル演算子の性質から直接簡単に証明できる．すなわち，

$$-iLq=\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}, \qquad -iLp=\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t},$$

$$(-iL)^n q=\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)^n q, \qquad (-iL)^n p=\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)^n p$$

を考慮して，

$$\mathrm{e}^{-iLt}q(0)=\sum_n\frac{t^n}{n!}\left(\frac{\mathrm{d}^n q}{\mathrm{d}t^n}\right)_{t=0}=q(t), \qquad \mathrm{e}^{-iLt}p(0)=p(t)$$

が得られる．というのは，これは運動方程式から決定される導関数をもつテーラー級数だからである．同様な性質は，$-iLq^2=\mathrm{d}q^2/\mathrm{d}t$ のような座標と運動量のべき変数についても成り立つ．これらの性質を考慮し，時間発展演算子に対する関係式 (2・21 a) は，φ を

---

* (訳註) $A(p(t),\ q(t))$ に対する方程式としては (2・20) はまったく形式的であって，ハミルトン方程式 (1・1) の別な書き方にすぎない．

† (訳註) この形では，$A(0)=A(p,\ q)$，演算子 L は初期位相 $(p,\ q)\equiv(p(0),\ q(0))$ に対する微分演算子で，$A(t)=A(p,\ q\ ;\ t)$ は初期位相 $(p,\ q)$ と時間 t の関数として $A(p(t),\ q(t))$ を表わしたものである．本文に述べられていることは誤りではないが，誤解を生むおそれがある．

p と q に関するテーラー級数に展開することによって証明される.

2・4　エントロピー

統計力学では，分布関数の対数に負符号をつけたものが，独特な役割を果たす：

$$\eta=-\ln f(p,\ q,\ t). \tag{2・22}$$

(Gibbs は，η を**位相指数**と名づけた.) η は，直積的な分布関数に対して加法的であり，以下にみるように，系のエントロピーと関係づけられるので，この量を考えることは役に立つ.

η が f と同様に，リウヴィル方程式を満たすことは容易にわかる：

$$\frac{\partial\eta}{\partial t}=\{H,\ \eta\}. \tag{2・23}$$

Gibbs によって得られたこの方程式は，リウヴィル方程式ほど注目されていないが，非可逆過程の理論に非常に有効である．その理由は，H の性質が $f(p,\ q)$ よりも η にずっと近いからである.

分布関数の対数に負符号をつけた量の平均，すなわち，η の平均値は，**ギブスのエントロピー**とよばれる．無次元規格化分布関数 (1・5a) を用いると，ギブスのエントロピーは，

$$S=\langle\eta\rangle=-\int f(p,\ q,\ t)\ln f(p,\ q,\ t)\frac{\mathrm{d}p\mathrm{d}q}{N!\,h^{3N}} \tag{2・24}$$

となる.

希薄な気体の場合，すべての粒子の状態は，統計的に独立であると（近似的に）みなせるので，全分布関数は，個々の粒子の分布関数の積に等しい：

$$f(p,\ q,\ t)=\frac{N!}{N^N}\prod_{i=1}^{N}f_1(\boldsymbol{p}_i,\ \boldsymbol{q}_i,\ t)\qquad\left(\ln N!\simeq N\ln\frac{N}{e}\right) \tag{2・25}$$

ここで，一粒子分布関数 $f_1(\boldsymbol{p}_i,\ \boldsymbol{q}_i,\ t)$ は

$$\int f_1(\boldsymbol{p}_1,\ \boldsymbol{q}_1,\ t)\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\mathrm{d}\boldsymbol{q}_1}{h^3}=N \tag{2・26}$$

で規格化される.

(2・25) の係数 $N!/N^N$ は，(2・26) が規格化条件 (1・5a) と矛盾しないように導入された．実際

$$\int f(p,\ q,\ t)\mathrm{d}\Gamma=\left[\frac{1}{N}\int f_1(\boldsymbol{p}_1,\ \boldsymbol{q}_1,\ t)\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\mathrm{d}\boldsymbol{q}_1}{h^3}\right]^N=1$$

となる.

分布関数 (2・25) に対して，エントロピー (2・24) は，

$$S=S_{\rm B} \tag{2・27}$$

である．ここで，

$$S_{\rm B}=-\int f_1(\boldsymbol{p}_1,\ \boldsymbol{q}_1,\ t)\ln\frac{f_1(\boldsymbol{p}_1,\ \boldsymbol{q}_1,\ t)}{e}\frac{{\rm d}\boldsymbol{p}_1{\rm d}\boldsymbol{q}_1}{h^3} \tag{2・28}$$

は，ボルツマン・エントロピーである．

(2・25) のように積の形で書けない一般的な場合には，ボルツマン・エントロピーは，(2・28) の公式によって定義することができる．ここで，$f_1(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{q}_1, t)$ は，一粒子分布関数，すなわち，$\boldsymbol{p}_1$ と $\boldsymbol{q}_1$ 以外のすべての座標と運動量で積分することによって $f(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)$ から得られる関数である：

$$f_1(\boldsymbol{p}_1,\ \boldsymbol{q}_1,\ t)=\int f(\boldsymbol{p}_1,\ \boldsymbol{q}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{p}_N,\ \boldsymbol{q}_N;\ t)\frac{{\rm d}\boldsymbol{p}_2{\rm d}\boldsymbol{q}_2\cdots{\rm d}\boldsymbol{p}_N{\rm d}\boldsymbol{q}_N}{(N-1)!\,h^{3N-3}}. \tag{2・29}$$

関数，$f_1(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{q}_1, t)$ は，(2・26) で規格化される．

熱力学によって，孤立系のエントロピーは増大するか，あるいは熱平衡の場合一定であることが知られている．$f_1(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{q}_1, t)$ が，ボルツマンの運動方程式[4] を満たすなら，ボルツマン・エントロピーは一般には増大するが，平衡状態にあれば，一定となる．しかし，Boltzmann によるエントロピーの定義 (2・28) が，平衡状態の熱力学関数としてのエントロピーの正しい表式を与えるのは理想気体の場合だけであって，一般の場合には，$S_{\rm B}$ を系のエントロピーと見なすわけにはいかない．すなわち，ボルツマン・エントロピーは一般的な定義としては適当でない．

ギブスのエントロピーの定義 (2・24) は，平衡系の場合に，熱力学関数としてのエントロピーの正しい表式を与えるので，ボルツマンの定義より格段にすぐれている (3, 5 節を参照のこと)．

平衡の場合には，ギブスの定義には何ら疑問の余地はない．しかし，f が時間に依存する場合には，事情は異なってくる．この場合，ギブスの定義には，決定的な欠陥が現われ，修正を要する (Ⅳ章参照)．

孤立系では，ギブスのエントロピーは時間に依存しないので，増大しえない．

実際，$t=0$ での分布関数が，$f(p^0, q^0, 0)$ であれば，時刻 t での分布関数は，$f(p, q, t)$ である．ここで，(p, q) は (p^0, q^0) を通り，運動方程式によって決定される位相軌道上にある．リウヴィルの定義 (2・7) により

$$f(p^0,\ q^0,\ 0)=f(p,\ q,\ t).$$

時刻 t でのギブスのエントロピーは

$$S=-\int f(p,\ q,\ t)\ln f(p,\ q,\ t)\frac{\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q}{N!\,h^{3N}}$$
$$=-\int f(p^0,\ q^0,\ 0)\ln f(p^0,\ q^0,\ 0)\frac{\mathrm{d}p^0\,\mathrm{d}q^0}{N!\,h^{3N}}$$

に等しい．なぜなら，リウヴィルの定理（2・2）から

$$\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q=\mathrm{d}p^0\,\mathrm{d}q^0$$

が成り立つからである．

孤立系のギブスのエントロピー（2・24）は，このように時間に対して不変である．

Gibbs は，ある意味では孤立系のエントロピーも増大しうることを証明しようと試みた．Ebrenfest 夫妻[5,6]は，Gibbs のこの主張が，どのように理解できるかを明らかにした．彼らは，精密な分布関数とも称すべき真の分布関数のかわりに，粗視化された分布関数を導入して，Gibbs によるエントロピーの定義を“粗視化”することを提案した．ここで粗視化された分布関数は

$$\tilde{f}(p,\ q,\ t)=\frac{1}{\omega}\int_{\omega}f(p,\ q,\ t)\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \tag{2・30}$$

として定義される．この積分は，位相空間を一定の方式で分割した小さい単位セル ω について行なう．物理的に考えると，粗視的平均化の操作（2・30）は，取り扱う量がいつもある領域 ω についての平均量であるということに相当する．量子力学によれば，単位セル ω の下限は h^{3N} より小さくなることはない．

粗視的密度で表わされるギブスのエントロピーは，一般的にいって，もはや時間に関して一定ではなく，増大することが可能である．これは粗視化の程度にはよらない．

粗視的な分布関数（2・30）から計算されたギブスのエントロピーの値を時刻 t と $t=0$ について比較してみよう．このさい，初期時刻で，真の密度は粗視的密度と一致していると仮定しよう：

$$f(p^0,\ q^0,\ 0)=\tilde{f}(p^0,\ q^0,\ 0). \tag{2・31}$$

これより次式が得られる：

$$S_t-S_0=-\int\tilde{f}(p,\ q,\ t)\ln\tilde{f}(p,\ q,\ t)\mathrm{d}\Gamma+\int f(p^0,\ q^0,\ 0)\ln f(p^0,\ q^0,\ 0)\mathrm{d}\Gamma_0$$
$$=-\int[f(p,\ q,\ t)\ln\tilde{f}(p,\ q,\ t)-f(p,\ q,\ t)\ln f(p,\ q,\ t)]\mathrm{d}\Gamma \tag{2・31 a}$$

ここで，リウヴィルの定理を利用し，また積分記号の中にあってはいつもそうできるのだが，対数の中に入っていない分布関数の～記号を取り去った．

同一の位相空間で定義される任意の二つの規格化された分布関数 f と f' に対して，不

等式が成り立つ：

$$\int f \ln\left(\frac{f}{f'}\right) \mathrm{d}\Gamma \geq 0. \qquad (2 \cdot 32)$$

等号が成り立つのは，$f=f'$ のときだけである．(2・32)を考慮すると，次式が得られる：

$$S_t \geq S_0.$$

不等式 (2・32) は，自明な不等式

$$\ln\left(\frac{f}{f'}\right) \geq 1-\frac{f'}{f} \qquad (f'>0,\ f>0) \qquad (2 \cdot 32\ \mathrm{a})$$

の帰結である．ここで等号が成り立つのは，$f=f'$ のときのみである．(2・32 a) が正しいことは，$\ln x-1+(1/x)$ が $x=1$のときにのみ 0 になる正の関数であることに注意して，$x=f/f'$ とおけば容易に確かめられる．

(2・32 a) に f を掛け，全位相空間に関して積分すれば，不等式 (2・32) が得られる．実際に，

$$\int f \ln\left(\frac{f}{f'}\right) \mathrm{d}\Gamma \geq \int f\left(1-\frac{f'}{f}\right) \mathrm{d}\Gamma = 0.$$

これで証明された．

$f(p^0, q^0, 0)$ が，統計平衡集団に対応しないものと仮定すると，時刻 t で

$$f(p, q, t) \neq \tilde{f}(p, q, t). \qquad (2 \cdot 33)$$

なぜなら，$f(p, q, t)$ は位相軌道に沿って変化しないが，与えられた単位セル ω の中に，粗視化によって他のセルから位相点が流入したり，流出する過程は，一般に打ち消されないからである．すなわち，位相の単位セルに関して，位相点の“混ぜ合せ”の過程が現われる．(2・33) を考慮して，

$$S_t > S_0 \qquad (2 \cdot 34)$$

が得られる．すなわち，粗視的分布関数で表わされたエントロピーは，常に増大する．

しかし，粗視的平均化の導入だけではエントロピー増大の問題を解決することにはならない．われわれは実際に混ぜ合せが起こることを確認しなければならない．粗視化の程度が小さければ小さいほど，エントロピーの増大 S_t は小さくなり，$\omega \to 0$ の極限で，S_t は S_0 になるはずである．しかし，物理的なエントロピーの増大は，粗視化の程度に依存しないはずである．

この反論への答として，粗視的平均化の操作を行なうさい，二つの極限［一般的な熱力学的極限 $V \to \infty$ (N/V=一定) と単位セル ω を 0 に近づける極限］を行なっていることに注意しよう．結果が，これら二つの極限をとる順序に依存しないと断定する根拠はな

い． Ehrenfest による分布関数の粗視化が有効なのは， まず極限 $V\to\infty$ をとり， 次に極限 $\omega\to 0$ をとるものとし，しかも二つの極限操作が一様収束でない場合のみである．

ここで興味深い事実として思い起こされるのは，Gibbs が系の平衡への接近の仕方と，非圧縮性の液体の混ぜ合せとの類似性を述べたとき，彼はすでに本質的には分布密度を粗視化する操作を導入し，極限操作が一様収束性をもたないことに注意していることである（文献 1 の 12 章 pp. 143-147 参照）．

このように Ehrenfest による粗視的平均化は，エントロピー増大の問題を解決してはいないが，分布関数を平均化するという考え自体は確かに重要である．

分布関数を平滑化することは，位相空間でだけでなく時間に関しても可能である．実際，すべての観測値は，観測時間のオーダー T という時間の間の平均値である．したがって，時間間隔 T で平均された分布関数

$$\overline{f(p,\ q,\ t)}=\frac{1}{T}\int_0^T f(p(t+t_1),\ q(t+t_1))\mathrm{d}t_1 \tag{2・35}$$

あるいは，これに対応する平均された力学変数を導入することができる．

このように， 分布関数を時間的に粗視化することは， Kirkwood[7] が広く適用した方法で，明らかに Ehrenfest による粗視的平均化よりも優れて有効である．この考え方は，非線形力学において平均軌道付近の速い振動をならして平均運動を決めることに類似している．一般に，非線形力学と統計力学の方法の間には，深い関係がある．統計的系は，初期条件のいかんによらず統計的平衡の状態に近接し， 速やかに初期条件を “忘れてしまう” が，これは非線形系が極限サイクルに近接する様子と同様である．運動方程式を組み立てるとき，対角項（セキュラー項）を除外する方法は，非線形力学方程式を解く方法と同様である[9]．

分布関数を時間的にならすのに，次の方法も可能である：

$$\overline{f(p,\ q,\ t)}=\varepsilon\int_{-\infty}^0 \mathrm{e}^{\varepsilon t_1} f(p(t+t_1),\ q(t+t_1))\mathrm{d}t_1. \tag{2・36}$$

この方法は波動関数の衝突理論で，シュレーディンガー方程式[10]の遅延解を取り出すための境界条件を定式化するときに用いられる（付録 I，III 参照）． IV 章で， 力学変数をいわば時間的にならすこの方法を用いるが，この方法が大いに有効であり，通常の統計力学の極限操作 $V\to\infty$ （V/N＝一定）のあとに， 極限 $\varepsilon\to 0$ をとることが不可欠であることがわかる．

3. ギブスの統計集団

統計的平衡の場合，統計集団を組み立てるためには，分布関数がどの運動積分に依存するか，および，巨視的に集団を決めるさまざまな外部条件に対し，分布関数がどんな形をとるかという問題を解かなければならない．これは Gibbs によって解かれた．ただし，得られた分布の厳密な基礎づけは複雑な問題で，現在までのところまだ完全には解決されていない．この厳密な基礎づけが，果たしてどの程度可能かということも明らかではない．

統計的平衡でない状態の統計集団を組み立てるのは非常に複雑な問題で，この方面で進展が見られたのはほんのここ数年のことである．ここでは，統計集団の厳密な形式的基礎づけよりも，統計集団を実際に組み立てることの方が切実である．これらの問題は，III，IV章で扱う．

Gibbs によると，平衡状態の分布関数 f は，1価の加法的な運動の積分にのみ依存する．運動積分の加法性とは，系全体の運動の積分が部分系の運動の積分を加法的に加えて得られることをいう．

そのような積分として三つの運動の積分，エネルギー H，全運動量 $\boldsymbol{P}$，全角運動量 $\boldsymbol{M}$ が知られている．したがって

$$f=f(H,\ \boldsymbol{P},\ \boldsymbol{M}). \qquad (3\cdot1)$$

加法性は，壁との相互作用を無視すれば，$\boldsymbol{P}$ と $\boldsymbol{M}$ に関して正確に成り立つが，H に関しては，異なる部分系間の粒子相互作用で現われる部分系の境界上の表面エネルギーのオーダーの正確さで成り立つ．

統計集団の各系の粒子の総数 N を指定しないときは，N は系の時間発展に対して不変なので，第4の運動積分とみなさねばならない．したがって，この場合

$$f=f(H,\ N,\ \boldsymbol{P},\ \boldsymbol{M}). \qquad (3\cdot1\,\mathrm{a})$$

系が一定の全角速度で全体として回転するなら運動の積分 $\boldsymbol{M}$ を考慮する必要がある．また，運動の積分 $\boldsymbol{P}$ は，量子統計の超流動を示す系に対して考慮されなければならない．

静止した容器の中の粒子系を考えれば，本質的な運動の積分の数は減る．すなわち，平衡のとき，全運動量 $\boldsymbol{P}$ と全角運動量 $\boldsymbol{M}$ は0になり，加法的積分 $\boldsymbol{P}$ と $\boldsymbol{M}$ を考慮する必要はない．したがって，粒子数一定の系に対して，

$$f=f(H). \qquad (3\cdot2)$$

粒子数を指定しないときは，

$$f=f(H, N). \qquad (3\cdot 2\,\mathrm{a})$$

そのほかに，関数 f は巨視的に統計集団を決めるパラメタで，しかも統計集団のすべてに対して一定であるパラメタ，たとえば，体積 V および粒子の総数 N が指定されていれば，その粒子数 N に依存する．

3·1　ミクロカノニカル分布

一定の体積 V の中の，熱的に閉じた孤立系の統計集団を考える．すなわち，粒子数 N が一定で，断熱殻の中にあり，$\Delta E \ll E$ の正確さで等エネルギー E をもつ系の集団を考える．Gibbs にしたがって，このような統計集団の分布関数は，幅 ΔE 内で一定で，幅 ΔE の外でゼロであると仮定する：

$$f(p, q)=\begin{cases} [\Omega(E, N, V)]^{-1} & (E \leq H(p, q) \leq E+\Delta E), \\ 0 & (H(p, q)<E,\ H(p, q)>E+\Delta E). \end{cases} \qquad (3\cdot 3)$$

このような分布は**ミクロカノニカル分布**とよばれ，これに対応する統計集団は**ミクロカノニカル集団**とよばれる．このアンサンブルの系の巨視的状態は，三つの示量変数 E, V, N によって決まる．**統計的重率**とよばれる定数 Ω (E, N, V) は，規格化条件 (1・5a) によって定義され，無次元の位相体積の意味（幅 ΔE 内の状態数）をもつ：

$$\Omega(E, N, V)=\frac{1}{N!\,h^{3N}}\int_{E \leq H(p, q) \leq E+\Delta E} \mathrm{d}p\, \mathrm{d}q. \qquad (3\cdot 3\,\mathrm{a})$$

古典力学では極限 $\Delta E \to 0$ をとることができて，f は

$$f=\Omega^{-1}(E, N, V)\delta(H(p, q)-E) \qquad (3\cdot 4)$$

と書ける．ここで

$$\Omega(E, N, V)=\frac{1}{N!\,h^{3N}}\int \delta(H(p, q)-E)\mathrm{d}p\, \mathrm{d}q,$$

$$\Omega^{-1}(E, N, V)=[\Omega(E, N, V)]^{-1}. \qquad (3\cdot 4\,\mathrm{a})$$

[式 (3・3a) と (3・4a) において，幅 ΔE 内の状態数と，一定のエネルギー面上の状態密度は同じ記号 $\Omega(E, N, V)$ で表わされる．]

量子力学によると，観測時間 t とエネルギーの間の不確定性の関係，$\Delta E \cdot t \sim \hbar$ から，上に述べたような極限操作はできない．$\Delta E \to 0$ の極限は，無限の観測時間に対応する．したがって，われわれは f に対して，式 (3・3) を用いることにし，計算を簡単化するときにだけ (3・4) を用いる．

ミクロカノニカル分布に対し，エントロピー (2・24) を計算する：

$$S=\langle\eta\rangle=-\frac{1}{N!h^{3N}}\int f(p,\ q)\ln f(p,\ q)\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q. \tag{3・5}$$

ここに（3・3）を代入し，（3・3 a）を考慮すると，

$$S(E,\ N,\ V)=\ln\Omega(E,\ N,\ V) \tag{3・5 a}$$

が得られる．

このように，ミクロカノニカル集団では，エントロピーは（3・3 a）の統計的重率の対数に等しい．このように定義されたエントロピーは，実際に熱力学エントロピーの性質をもつことが証明できる．この問題については，5節で再び考える．

ミクロカノニカル集団が，実際に，熱的に閉じた孤立系の巨視的状態を表わすこと，すなわち，ミクロカノニカルな平均値が物理量の観測値と一致するという仮説は，統計力学の基本的な公理の一つである．

物理量 $A(p,\ q)$ の観測値は，常にある観測時間 τ についての平均値である．時間的平均値を，ミクロカノニカル集団に関する平均値で置き換える可能性を立証する問題は，**エルゴード問題**とよばれている．この問題は，熱的に閉じた孤立系に対して，等式

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau A(p(t),\ q(t))\mathrm{d}t=\frac{1}{N!h^{3N}}\int f(p,\ q)A(p,\ q)\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \tag{3・6}$$

を証明する問題である．ここで f はミクロカノニカル分布である．この問題は非常に複雑で，これに関して重要な研究結果がいくつか得られてはいるが，まだ未解決の問題である．したがって，ここではこれ以上この問題について立ち入らないが，文献 6, 11, 12 を参考としてあげておく．

ミクロカノニカル分布は，ギブス分布のなかで，力学と最も直接的な関係をもっている（E, N, V のパラメタすべてが力学的意味をもっている）ので，一般的研究には有効である．しかし，$\Omega(E,\ N,\ V)$ の計算が難しいので，この分布は具体的な系に実際に適用するのには不向きである．

熱的に孤立した系よりも，周囲と熱的接触のある系を考える方がずっと便利である．

3・2　ギブスのカノニカル分布

次に，熱源と熱的接触をもつ閉じた系を考える．ここで熱源とは，自由度が非常に大きい系であって，与えられた系とエネルギーの交換ができるが，それ自体が十分大きいのでエネルギー交換によってその状態がほとんど変化しないようなものである．

与えられた粒子数 N，体積 V をもち，熱源と接触している系の統計集団を**ギブスのカノニカル集団**という．

このような集団は，ギブスの**カノニカル分布**によって表わされる：

$$f(p,q)=Q^{-1}(\theta,V,N)\exp\left(-\frac{H(p,q)}{\theta}\right) \tag{3・7}$$

ここで，θ は以下に示されるように，温度の役割を果たすカノニカル分布のパラメタで，$Q(\theta,V,N)$ は，規格化条件（1・5 a）から決まる**統計的積分**（すなわち**分配関数**，または状態和）

$$Q(\theta,V,N)=\int\exp\left(-\frac{H(p,q)}{\theta}\right)\mathrm{d}\Gamma \qquad \text{ここで} \qquad \mathrm{d}\Gamma=\frac{\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q}{N!\,h^{3N}} \tag{3・8}$$

である．

ギブスのカノニカル分布に基づいて組み立てられた分配関数（3・8）は，巨視的に集団を決めるパラメタ θ, V, N の関数である．そのうち，V, N の二つは示量変数で，すなわち，V/N=一定のとき，V に比例し，残りの一つ θ は**示強変数**で，$V\to\infty$，V/N=一定のとき有限な値をとる．分配関数 $Q(\theta,V,N)$ は，系の熱力学的性質を決める基本的な量である．

分配関数（または状態和）（3・8）の対数は，系の自由エネルギーになる：

$$F(\theta,V,N)=-\theta\ln Q(\theta,V,N). \tag{3・8 a}$$

実際の系で N が非常に大きいとき，関数 $F(\theta,N,V)$ の正確な値を計算する必要はなく，熱力学的極限

$$\lim_{\substack{N\to\infty\\ V/N=v=\mathrm{const}}}\frac{F(\theta,V,N)}{N}=f(\theta,v)$$

すなわち，密度一定で，粒子数無限大の極限の粒子1個あたりの自由エネルギーがわかれば十分である．この関数が系の熱力学的性質のすべてを決める．

カノニカル集団に，熱力学的極限が存在することをはじめて証明したのは，van Hove[13] である．N. N. Bogolyubov と B. I. Khatset は，粒子間相互作用のポテンシャルに対する要請をゆるめて，その証明を行なった．彼らの証明は，Lee と Yang[14], Ruelle[15], Dobryshin[16]，その他[17a-17d] によってグランド統計集団に対して改良された．これらの研究は，数理物理の新しい分野，すなわち，数理統計物理学の端緒となった．

（3・8）を θ で微分し，（2・19）を考慮すると，平均エネルギーの式が得られる：

$$\langle H\rangle=\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\ln Q(\theta,V,N)=-\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{F}{\theta}\right)_{V,N}. \tag{3・8 b}$$

ギブスのカノニカル集団のエントロピー（2・24）は，

$$S=\langle\eta\rangle=-\int f\ln f\,\mathrm{d}\Gamma=\frac{\langle H\rangle-F}{\theta}=-\left(\frac{\partial F}{\partial\theta}\right)_{V,N}. \tag{3・8 c}$$

[ここでは，(3・8a)，(3・8b) が用いられた.]

関係式 (3・8b)，(3・8c) は熱力学的等式の形をしている．これらは F と S が実際に自由エネルギーとエントロピーであることを示している．体積が無限小変化するカノニカル集団 (5・4項参照) を考えれば，もっと完全な熱力学的類似性がみられる．

カノニカル分布 (3・7) から，ゆらぎも計算できる．(3・8) を $1/\theta$ に関して2回微分し，(3・8b) を使うと，ギブス集団でのエネルギーのゆらぎの式が得られる：

$$\langle H^2\rangle-\langle H\rangle^2=\langle(H-\langle H\rangle)^2\rangle=\frac{\partial^2\ln Q}{\partial(1/\theta)^2}=\theta^2\frac{\partial\langle H\rangle}{\partial\theta}=\theta^2C_V. \tag{3・8 d}$$

ここで，C_V は，定積比熱である．

平均値 $\langle H\rangle$ は粒子数 N に比例し，θ は N とは独立である．したがって，多くの系でエネルギーの相対的ゆらぎの2乗は $1/N$ に比例し，きわめて小さい．このように，カノニカル集団と，ミクロカノニカル集団とはあまり違わない．(二つの集団の熱力学的類似性について詳しくは，13節を参照のこと．)

今までは，系が全体としては運動しないと仮定して，唯一の運動の積分，全エネルギー H を考慮してきた．エネルギーのほかに，加法的運動の積分 $\mathcal{P}_1, \cdots, \mathcal{P}_s$ が存在するならば，ギブス分布は

$$f(p, q)=Q^{-1}(\theta, \mathcal{F}_1, \cdots, \mathcal{F}_s)\exp\left[-\frac{H(p, q)}{\theta}-\sum_{1\leq k\leq s}\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k(p, q)\right] \tag{3・9}$$

となる．ここで，$\mathcal{F}_k$ は，新しい熱力学パラメタである．ここでは Q の V と N への依存性は，あらわに示すことは省いた．

全運動量 $\boldsymbol{P}$ と全角運動量 $\boldsymbol{M}$ が考慮される特殊な場合には，分布 (3・9) は，

$$f(p, q)=Q^{-1}\exp\left\{-\frac{1}{\theta}[H(p, q)-\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{P}(p)-\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{M}(p, q)]\right\} \tag{3・9 a}$$

となる．ここで，$\boldsymbol{v}$ は，全体としての系の速度，$\boldsymbol{\omega}$ は系の回転角速度である．

式 (3・9) はもっと対称性のよい形に表わした方が便利である：

$$f(p, q)=\exp\left[-\Phi(\mathcal{F}_0, \cdots, \mathcal{F}_s)-\sum_{0\leq k\leq s}\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k(p, q)\right] \tag{3・10}$$

ここに，次の表示を用いた：

$$\mathcal{P}_0(p, q)=H(p, q), \qquad \mathcal{F}_0=1/\theta, \qquad \Phi(\mathcal{F}_0, \cdots, \mathcal{F}_s)=\ln Q. \tag{3・10 a}$$

熱力学的ポテンシャル $\Phi(\mathcal{F}_0, \cdots, \mathcal{F}_s)$ は，**マシュー-プランクの熱力学関数**とよばれる．

分布関数 (3・10) を用いれば，熱力学的等式とゆらぎの式は，次のような対称的な形に表わされる：

$$\langle \mathcal{P}_k \rangle = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathcal{F}_k}, \qquad \mathcal{F}_k = \frac{\partial S}{\partial \langle \mathcal{P}_k \rangle},$$

$$S = \Phi + \sum_k \mathcal{F}_k \langle \mathcal{P}_k \rangle = \Phi - \sum_k \mathcal{F}_k \frac{\partial \Phi}{\partial \mathcal{F}_k},$$

$$\langle \mathcal{P}_k^2 \rangle - \langle \mathcal{P}_k \rangle^2 = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathcal{F}_k^2},$$

ここで，S はエントロピーである．

3・3　カノニカル分布に関するギブスの定理

ミクロカノニカル分布（3・3）と，カノニカル分布（3・7）に関する定理は，互いに無関係ではない．以下にカノニカル分布に関するギブスの定理を証明する．それによると，多くの自由度をもつ系のミクロカノニカル集団の小部分系は，カノニカル分布をしている．

与えられた系と，（自由度の数に関して）それよりずっと大きいとみなされる熱源の合成系は，常に一つの大きい閉じた孤立系とみなせる．この系にミクロカノニカル分布を適用すると，ギブスの定理より，熱源中の系はカノニカル分布をしていることが導かれる．

ギブスの定理の証明に移ろう．

ハミルトニアン H で記述される大きな系が，それぞれのハミルトニアン $H_1(p, q)$, $H_2(p', q')$ の二つの部分系（1）と（2）から成るものとする．（p, q, p', q' は，部分系の座標と運動量の総称である．）二つの部分系間の相互作用は無視できるほどに小さいものと仮定すると，

$$H = H_1(p, q) + H_2(p', q'). \tag{3・11}$$

部分系（1）は，部分系（2）より著しく小さいとし，部分系（2）を以後**熱源**とよぶ．さらに，全系はミクロカノニカル分布をしているものとする．（3・3）により，全系の分布関数は，

$$f(p, q;\ p', q') = \begin{cases} \Omega^{-1}(E) & (E \leq H \leq E + \Delta E), \\ 0 & (H < E,\ H > E + \Delta E) \end{cases} \tag{3・12}$$

の形をとる．ここで，統計的重率 $\Omega^{-1}(E)$ は，全粒子数 N と体積 V に依存するが，記法を簡略にするためこの依存性は，明示してはいない．

小部分系（1）の分布関数を得るためには，全系の分布関数を，規格化条件（1・5a）を考慮して，もう一つの部分系である熱源の変数すべてに関して積分しなければならない：

$$f_1(p, q) = \frac{1}{N_2!\,h^{3N_2}} \int f(p, q;\ p', q') \mathrm{d}p' \mathrm{d}q'$$

$$=\Omega^{-1}(E)\frac{1}{N_2!h^{3N_2}}\int_{E-H_1\leq H_2\leq E-H_1+\Delta E}\mathrm{d}p'\,\mathrm{d}q'$$

ここで，積分は

$$E-H_1(p,q)\leq H_2(p',q')\leq E-H_1(p,q)+\Delta E$$

の幅の中の変数 p', q' に関して行なわれる．

統計的重率の式（3・3 a）を考慮すると，第1の部分系の分布関数は，エネルギー $E-H_1$ に対する第2の部分系の統計的重率と全系の統計的重率の比に等しいことがわかる：

$$f_1(p,q)=\frac{\Omega_2(E-H_1(p,q))}{\Omega(E)}. \qquad (3\cdot13)$$

f_1 の計算にさいしては，熱源が大きいという仮定のもとに，熱源と全系との統計的重率の比を漸近的に評価しなければならない．

まず，式（3・13）から，簡単な，しかしあまり厳密とはいえないカノニカル分布の導出を示そう．

（3・5 a）の関係を用い，熱源のエントロピー $S_2(E)$ と全系のエントロピー $S(E)$ を定義する：

$$S_2(E)=\ln\Omega_2(E), \qquad S(E)=\ln\Omega(E). \qquad (3\cdot14)$$

そして（3・13）を，

$$f_1(p,q)=\exp[S_2(E-H_1(p,q))-S(E)]$$

と書き直す．部分系（1）は熱源に比べて小さい（$H_1\ll E$）ので，関数 $S_2(E-H_1)$ を，第2項まで H_1 で級数展開する：

$$S_2(E-H_1(p,q))\simeq S_2(E)-\frac{\partial S_2}{\partial E}H_1(p,q). \qquad (3\cdot14\text{ a})$$

この展開式を使って，f_1 を

$$f_1(p,q)=Q^{-1}\exp\left[-\frac{H_1(p,q)}{\theta}\right] \qquad (3\cdot15)$$

と書く．ここで，Q は規格化定数（3・8），すなわち，分配関数で，

$$\frac{1}{\theta}=\frac{\partial S_2(E)}{\partial E}=\frac{\partial\ln\Omega_2(E)}{\partial E} \qquad (3\cdot16)$$

は，温度の逆数の役割を果たしている．このように，望み通り，熱源に接した系はカノニカル分布をしている．

熱源のサイズが大きくなるにつれて，（3・13）が漸近的にギブス分布に近づくという性質を証明するために，ギブスの定理の，もっと厳密で見事な証明を紹介しよう．これは Yu. A. Krutkov による[18]．

f_1 の式（3・13）を

$$f_1(p,q)=\frac{\omega_2(E-H_1(p,q))}{\omega(E)} \tag{3・17}$$

と書き換える．ここで

$$\omega_2(E)=\frac{\Omega_2(E)}{\Delta E},\qquad \omega(E)=\frac{\Omega(E)}{\Delta E} \tag{3・18}$$

は，それぞれ熱源と全系の状態密度である．

$H_1(p,q)$ と $H_2(p',q')$ は，それぞれの部分系に関する変数にのみ依存するので，全系の統計的重率 $\Omega(E)$ は，まず，$H_1(p,q)=E_1$ のとき第２の部分系の座標に関して，次に $0\leq E_1\leq E$ に対する第１の部分系の座標に関して，引き続き積分した形で表わせる．すなわち，

$$\Omega(E)=\frac{1}{N_1!\,h^{3N_1}}\int_{0\leq H_1(p,q)=E_1\leq E}\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q$$
$$\times\frac{1}{N_2!\,h^{3N_2}}\int_{E-E_1\leq H_2(p',q')\leq E-E_1+\Delta E}\mathrm{d}p'\,\mathrm{d}q'. \tag{3・18 a}$$

熱源と部分系（1）の間の，粒子の交換を許していないので，それらの粒子が，互いに識別不可能であることを，熱源と部分系とで別々に考慮に入れておく．

（3・18 a）より，全系の状態密度 ω は，第１，第２の部分系の状態密度 ω_1, ω_2 と，たたみこみの積分で結ばれている：

$$\omega(E)=\int_0^E\omega_1(E-E_2)\omega_2(E_2)\mathrm{d}E_2 \tag{3・19}$$

式（3・19）は，$\omega_2(E)$ を決めるための積分方程式とみなすこともできる．ラプラス変換を使って（3・19）を解く．（3・19）に $\mathrm{e}^{-\lambda E}$ を掛け，E に関して０から∞まで積分し，変数 $E_1=E-E_2$, E_2 に移って

$$Q(\lambda)=Q_1(\lambda)Q_2(\lambda) \tag{3・20}$$

が得られる．ここで

$$Q(\lambda)=\int_0^\infty\mathrm{e}^{-\lambda E}\omega(E)\mathrm{d}E,$$
$$Q_k(\lambda)=\int_0^\infty\mathrm{e}^{-\lambda E}\omega_k(E)\mathrm{d}E\qquad(k=1,2) \tag{3・21}$$

は，状態密度（3・18）のラプラス変換式である．状態密度は，ラプラス逆変換式(3・21)から得られる：

$$\omega_k(E)=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\mathrm{e}^{\lambda E}Q_k(\lambda)\mathrm{d}\lambda\qquad(k=1,2), \tag{3・22}$$

$$\omega(E)=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}e^{\lambda E}Q(\lambda)d\lambda$$

ここで，$a>0$ は，正の実定数である．

第2部分系（熱源）が，$n-1$ 個の互いに弱く相互作用する同種の部分系から成り立ち，しかもそれらが第1の部分系と一致するものと仮定しよう．そうすると，(3・20) から

$$Q(\lambda)=[Q_1(\lambda)]^n,\qquad Q_2(\lambda)=[Q_1(\lambda)]^{n-1} \tag{3・23}$$

で，(3・22) の解は，

$$\omega_2(E)=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}e^{\lambda E}[Q_1(\lambda)]^{n-1}d\lambda,$$
$$\omega(E)=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}e^{\lambda E}[Q_1(\lambda)]^{n}d\lambda \tag{3・24}$$

となる．

(3・24) の状態密度の式を鞍点法[19] にしたがって，$n\to\infty$ で漸近的に評価する．(3・24) の第2式の積分を

$$\omega(E)=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}e^{n\chi(\lambda)}d\lambda \tag{3・25}$$

と書く．ここで，関数

$$\chi(\lambda)=\lambda\frac{E}{n}+\ln Q_1(\lambda) \tag{3・25 a}$$

が導入された．関数 $\chi(\lambda)$ は，複素数 λ の $\mathrm{Re}\,\lambda>0$ の領域で解析的であると仮定される．解析関数の性質によって，関数 $\chi(\lambda)$ は最小値も最大値もとりえず，その極値は必ず鞍点になっている．鞍点 λ_1 は，条件

$$\chi'(\lambda_1)=\frac{E}{n}+\frac{Q_1'(\lambda_1)}{Q_1(\lambda_1)}=0, \tag{3・26}$$

$$\chi''(\lambda_1)=\frac{d^2}{d\lambda^2}\ln Q_1(\lambda)_{\lambda=\lambda_1}>0. \tag{3・26 a}$$

によって決まる．ここで，λ_1 は，(3・26) の唯一の実根である．鞍点法の適用条件が満たされると仮定する．

以下に，条件 (3・26 a) が満たされることを確かめる新しい実変数 ξ を導入し，

$$\lambda=\lambda_1+i\xi$$

鞍点で，$\chi(\lambda)$ を ξ の2次の項まで正確に，テーラー級数に展開する：

$$\chi(\lambda_1+i\xi)\simeq\chi(\lambda_1)-\frac{\chi''(\lambda_1)}{2}\xi^2.$$

したがって，

$$\omega(E)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[n\chi(\lambda_1)-\frac{n\chi''(\lambda_1)}{2}\xi^2\right]\mathrm{d}\xi=\frac{1}{2\pi}\mathrm{e}^{n\chi(\lambda_1)}\sqrt{\frac{2\pi}{n\chi''(\lambda_1)}}\qquad(\lambda_1>0)$$

となり，結局

$$\omega(E)=\mathrm{e}^{\lambda_1 E}[Q_1(\lambda_1)]^n\frac{1}{\sqrt{2\pi n\chi''(\lambda_1)}}. \qquad (3\cdot27)$$

まったく同様にして，ω_2 に対し

$$\omega_2(E)=\mathrm{e}^{\lambda E}[Q_1(\lambda_1)]^{n-1}\frac{1}{\sqrt{2\pi(n-1)\chi''(\lambda_1)}} \qquad (3\cdot27\,\mathrm{a})$$

が得られる*．(3・17) に (3・27)，(3・27 a) を代入して

$$f_1(p,q)=Q_1^{-1}(\lambda_1)\exp[-\lambda_1 H_1(p,q)] \qquad (3\cdot28)$$

が得られ，これは，パラメタ

$$\theta=\frac{1}{\lambda_1} \qquad (3\cdot29)$$

のカノニカル分布 (3・7) と一致する．

条件 (3・26) は，鞍点で熱力学の等式 (3・8 b) に一致する．また，不等式 (3・26 a) は，(3・8 d) によってすぐわかるように，エネルギーのゆらぎが正であることを意味しているが，当然これは満たされている．よって，ギブスの定理は証明された．

上述のカノニカル分布の導出法では，系と熱源は同じ性質であると仮定した．しかし，熱源が十分に大きく，それと系との相互作用が小さいと考えられる場合には，この仮定を捨てて熱源と系とが同種でなく，異なったハミルトニアンで表わされると仮定することもできる．このときも，ギブスの定理が成り立つことは容易にわかる [(3・13)-(3・16) 参照]．

ギブスの定理は，別の方法でも証明できる．たとえば，確率論の中央極限定理に基づくヒンチンの方法[20,21]がある． 統計的集団の分布関数を組み立てるのに， 別のアプローチの仕方も可能で，情報理論に基づく方法については 4 節で触れる[22,23]．

3・4　ギブスのグランドカノニカル分布

今までわれわれは，熱源と接触している閉じた系を考えてきた．しかし，周囲との系の接触の仕方には，もっと一般的な場合も可能である．熱源とエネルギーだけでなく，粒子も互いに交換する開いた系を考察してみよう．たとえば，系と粒子源の間に，透過性の壁

* (訳註) 鞍点 λ_1 は ω の評価と ω_2 の評価では $O(1/n)$ の違いはあるが，$n\to\infty$ の極限でこれを無視する．

を考える．すると，系のエネルギーも粒子数も変わりうる．ただし体積は一定とする．このように，周囲と熱的にも物質的にも接触している系の全体に対応する統計集団が**ギブスのグランドカノニカル集団**とよばれる．

この集団は，**ギブスのグランドカノニカル分布**によって表わされる：

$$f_N(p, q)=Q^{-1}(\theta, \mu, V)\exp\left[-\frac{H(p, q)-\mu N}{\theta}\right] \tag{3・30}$$

ここで，μ は化学ポテンシャル，$Q(\theta, \mu, V)$ は規格化条件

$$\sum_{N\geq 0}\frac{1}{N!\,h^{3N}}\int f_N(p, q)\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_N\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}_N=1 \tag{3・30 a}$$

によって定められるグランドカノニカル集団の分配関数，または状態和である．規格化条件（3・30 a）は，規格化条件（1・5 a）を，粒子数の変化する系へ一般化したものである．したがって

$$Q(\theta, \mu, V)=\sum_{N\geq 0}\int\exp\left[-\frac{H(p, q)-\mu N}{\theta}\right]\mathrm{d}\Gamma_N. \tag{3・31}$$

ここで

$$\mathrm{d}\Gamma_N=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_N\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}_N}{N!\,h^{3N}}.$$

グランドカノニカル集団の分配関数は，巨視的に集団を定めるパラメタ θ, μ, V の関数である．それらのパラメタのうち，V は示量変数で，他の二つ θ, μ は示強変数である．グランドカノニカル集団の分配関数を，カノニカル集団の分配関数と同じ文字 Q で表わしたが，これは異なる変数の関数なので混同しないようにしなければならない*.

（3・30）を用いれば，任意の力学変数の平均値は次のようにして得られる：

$$\langle A\rangle=\sum_{N\geq 0}\int A(p, q)f_N(p, q)\mathrm{d}\Gamma_N. \tag{3・32}$$

分配関数（3・31）の対数は，粒子数が変化する系の熱力学ポテンシャル $\Omega(\theta, \mu, V)$ を決める：

$$\Omega(\theta, \mu, V)=-\theta\ln Q(\theta, \mu, V). \tag{3・33}$$

熱力学的極限

$$\lim_{\substack{V\to\infty \\ V/\langle N\rangle=\mathrm{const}}}\frac{\Omega(\theta, \mu, V)}{V}$$

---

* グランドカノニカル集団の分配関数は，$\Xi(\theta, \mu, V)$ と表示されることもあるが，本書では，集団のタイプを，Q が依存する独立変数によって区別し，ギブスの集団の分配関数を，すべて Q と書くことにした．

の存在は，相互作用ポテンシャルの形の，ある制限の下に，Lee と Yang によって証明された（文献 15-17 d も参照）.

(3・31) を θ と μ で微分すれば，平均エネルギーと平均粒子数の式が得られる：

$$\begin{aligned} \langle H\rangle-\mu\langle N\rangle&=\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\ln Q(\theta,\mu,V)=-\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\Omega}{\theta}\right)_{\mu,V}, \\ \langle N\rangle&=\theta\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Q(\theta,\mu,V)=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{\theta,V}. \end{aligned} \tag{3・33 a}$$

分布関数 (3・30) の対数の平均に負符号をつけた量は，ギブスのグランドカノニカル集団のエントロピーである：

$$S=\langle\eta\rangle=-\sum_N\int f_N\ln f_N\,\mathrm{d}\Gamma_N=\frac{\langle H\rangle-\Omega-\mu\langle N\rangle}{\theta}=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\theta}\right)_{V,\mu}. \tag{3・34}$$

[関係式 (3・33)，(3・33 a) を用いた.]

ギブスのグランドカノニカル分布を使うと，ギブスのグランドカノニカル集団のエネルギーと粒子数のゆらぎが計算できる．(3・31) を μ と θ で 2 回微分すると，

$$\begin{aligned} \langle N^2\rangle-\langle N\rangle^2&=\theta\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}, \\ \langle(H-\mu N)^2\rangle-\langle H-\mu N\rangle^2&=\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}(\langle H\rangle-\mu\langle N\rangle). \end{aligned} \tag{3・35}$$

これらの相対的ゆらぎが小さければ，グランドカノニカル集団とカノニカル集団，およびミクロカノニカル集団との差異は小さい．しかし，粒子数とエネルギーが一定という付加条件を考慮する必要がないので，グランドカノニカル集団は計算上ずっと便利である.

粒子数が変わる系でも，ギブスの定理は成り立つ．それによると，自由度の大きい系のミクロカノニカル集団の中の，粒子数が一定でない小部分系は，ギブスのグランドカノニカル分布をしている.

いま問題にしている系と，粒子の供給源の役をも兼ねる熱源との合成系は，大きな閉じた孤立系とみなせる．この全系にミクロカノニカル分布を適用すると，ギブスの定理から，熱源中の開いた系はギブスのグランドカノニカル集団に基づいて分布することになる.

ハミルトニアン H，粒子数 N の大きな系が，それぞれ，ハミルトニアンが H_1, H_2 で粒子数が N_1, N_2 の二つの部分系 (1)，(2) から成っているものとする．二つの部分系間の相互作用を無視すると，

$$H=H_1+H_2,\qquad N=N_1+N_2.$$

部分系 (1) は部分系 (2) に比べ著しく小さいと仮定する．部分系 (2) は前と同様熱

源とよぶ.

系全体は，ミクロカノニカル分布をするものと仮定する：

$$f_N=\begin{cases}\Omega^{-1}(E,N) & (E\leq H\leq E+\Delta E),\\ 0 & (H<E,\ H>E+\Delta E).\end{cases} \tag{3・36}$$

f を部分系 (2) の変数に関して積分すると，部分系 (1) の分布関数が得られる：

$$f_{N_1}=\int_{E-H_1\leq H_2\leq E-H_1+\Delta E} f_{N_1+N_2}\,\mathrm{d}\Gamma_{N_2} \tag{3・37}$$

ここで

$$\mathrm{d}\Gamma_{N_2}=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1'\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}_1'\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_{N_2}'\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}_{N_2}'}{N_2!\,h^{3N_2}}.$$

(3・36) を考慮すると，部分系 (1) の分布関数は $E-H_1$，$N-N_1$ のときの部分系 (2) の統計的重率の，全系の統計的重率に対する比に等しいことがわかる：

$$f_{N_1}(p,q)=\frac{\Omega_2(E-H_1(p,q),\ N-N_1)}{\Omega(E,N)}. \tag{3・38}$$

関係式 (3・5 a) によって，熱源のエントロピー S_2 と，全系のエントロピー S とを導入する：

$$S_2(E,N)=\ln\Omega_2(E,N),\qquad S(E,N)=\ln\Omega(E,N).$$

そして，(3・38) を次の形に書く：

$$f_{N_1}(p,q)=\exp[S_2(E-H_1(p,q),\ N-N_1)-S(E,N)].$$

部分系 (1) が熱源に比べて，非常に小さいこと ($H_1\ll E$, $N_1\ll N$) を考慮し，関数 $S_2(E-H_1, N-N_1)$ を H_1 と N_1 に関し，第3項までテーラー級数に展開する：

$$S_2(E-H_1,\ N-N_1)\simeq S_2(E,N)-\frac{\partial S_2}{\partial E}H_1-\frac{\partial S_2}{\partial N}N_1.$$

この展開式を使って，f_{N_1} を

$$f_{N_1}(p,q)=Q_1^{-1}\exp\left[-\frac{H_1(p,q)-\mu N_1}{\theta}\right] \tag{3・39}$$

の形に書く．ここで

$$\frac{1}{\theta}=\frac{\partial S_2}{\partial E},\qquad \frac{\mu}{\theta}=-\frac{\partial S_2}{\partial N} \tag{3・39 a}$$

すなわち，θ は温度，μ は化学ポテンシャルである．

3・3 項で，カノニカル集団に対して行なったのと同様に，グランドカノニカル集団の場合にも，ギブスの定理がもっと厳密に証明できる[24]．すなわち，積分式 (3・19) のかわりに，それと類似の関係式があって，それではエネルギーに関する積分の他に，粒子数 N

（正の整数のみをとる変数）に関する和をとる．つまり，問題は，連続変数と離散的変数に関してたたみこみの形の積分方程式を解き，得られた結果を漸近的に評価することに帰着する．ここではその導出にはこれ以上立ち入らない．関心のある読者は文献24を参照していただきたい．また，II章9節で，量子統計の場合について，ギブスの定理を詳細に紹介する．

3・5　定圧-定温集団に対するギブス分布

これまでは，系の体積が与えられていると仮定してきたが，ここでは，圧力と粒子数が一定で，系の体積が変化するとしよう．この状況をつくるためには，一定圧力を保持する可動ピストンを使えばよい．

粒子数一定で，圧力が与えられており，熱源と接触している系の集団を**ギブスの定圧-定温集団**とよぶ．この集団の性質を簡単に議論しよう．

系とその周囲を合わせて，エネルギーと体積が一定の，一つの大きな閉じた系とみなすことができる．部分系（1）と（2），すなわち，与えられた系と熱源のエネルギーをそれぞれ E_1, E_2 とし，それらの体積をそれぞれ V_1, V_2 とすると，

$$E=E_1+E_2, \qquad V=V_1+V_2 \qquad (E_1 \ll E_2,\ V_1 \ll V_2) \tag{3・40}$$

は一定である．全系にミクロカノニカル分布を適用し，部分系（1）の分布関数は，部分系（2）の粒子座標に関して積分することによって得られる．

3・3項の方法を繰り返して，部分系（1）の分布関数

$$f_1(p,\ q)=\frac{\Omega_2(E-H_1,\ V-V_1)}{\Omega(E,\ V)}=\exp[S_2(E-H_1,\ V-V_1)-S(E,\ V)] \tag{3・41}$$

を得る．部分系（1）は小さいので，E_1 と V_1 に関して S_2 をテーラー級数に展開すると

$$f_1(p,\ q)=Q^{-1}(\theta,\ p,\ N)\exp\left[-\frac{H_1(p,\ q)+pV_1}{\theta}\right] \tag{3・42}$$

が得られる．ここで

$$\frac{1}{\theta}=\frac{\partial S_2(E,\ V)}{\partial E}, \qquad \frac{p}{\theta}=\frac{\partial S_2(E,\ V)}{\partial V}. \tag{3・42 a}$$

パラメタ p は圧力の役割をする．このことは後に確かめられる．

以上で，定圧-定温集団のギブス分布が

$$f_V(p,\ q)=Q^{-1}(\theta,\ p,\ N)\exp\left[-\frac{H(p,\ q)+pV}{\theta}\right] \tag{3・43}$$

の形で表わされることが証明された．ここで添字1は省略した．

$Q(\theta, p, N)$ は規格化条件から決定される定圧-定温集団の状態和である．その規格化は

$$\int f_V(p, q)\mathrm{d}\Gamma\,\mathrm{d}V=1 \qquad (3\cdot 43\ \mathrm{a})$$

の形で表わされる．よって

$$Q(\theta, p, N)=\int \exp\left[-\frac{H(p, q)+pV}{\theta}\right]\mathrm{d}\Gamma\,\mathrm{d}V. \qquad (3\cdot 43\ \mathrm{b})$$

この規格化で，f_V は，体積の逆数の次元をもっている．f_V の無次元規格化もまた可能である．

定圧-定温集団の状態和は，巨視的に集団を決めるパラメタ θ, p, N の関数であり，それらのうち，二つのパラメタ θ と p は示強変数で，N は示量変数である．$Q(\theta, p, N)$ を，すでに導いた $Q(\theta, V, N)$，および $Q(\theta, \mu, V)$ と混同しないように注意しなければならない．

(3・43) を使って，任意の力学変数 $A(p, q)$ の平均値が計算できる：

$$\langle A\rangle=\int A(p, q)f_V(p, q)\mathrm{d}\Gamma\,\mathrm{d}V. \qquad (3\cdot 44)$$

状態和 (3・43 b) の対数は，定圧-定温系の熱力学的ポテンシャル，あるいは，単に熱力学ポテンシャルを決定する*：

$$\Phi(\theta, p, N)=-\theta\ln Q(\theta, p, N). \qquad (3\cdot 45)$$

(3・43 b) を θ と p で微分すると，エネルギーと体積の平均値の式が得られる：

$$\begin{aligned}\langle H\rangle+p\langle V\rangle&=\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\ln Q(\theta, p, N)=-\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\Phi}{\theta}\right)_{p,N},\\ \langle V\rangle&=-\theta\frac{\partial}{\partial p}\ln Q(\theta, p, N)=\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_{\theta,N}.\end{aligned} \qquad (3\cdot 46)$$

分布関数 (3・43) の対数の平均に負符号をつけた量は，ギブスの定圧-定温集団のエントロピーである：

$$S=-\int f_V\ln f_V\,\mathrm{d}\Gamma\,\mathrm{d}V=\frac{\langle H\rangle+p\langle V\rangle-\Phi}{\theta}=-\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\theta}\right)_{p,N}. \qquad (3\cdot 47)$$

(3・46)，(3・47) は，Φ が熱力学的ポテンシャルの役割を，パラメタ p が圧力の役割を果たしていることを示している．Φ の p に関する2次微分は，体積のゆらぎを決める：

$$\langle V^2\rangle-\langle V\rangle^2=-\theta\frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2}=-\theta\frac{\partial\langle V\rangle}{\partial p}. \qquad (3\cdot 48)$$

熱源と接触していて，体積と粒子数が変わる系に対して，もっと一般的なギブス集団を

---

* $\Phi(\theta, p, N)$ と (3・10 a) のマシュー-プランクの関数は，互いに異なる変数に依存しているので，混同してはならない．

導入することもある[25,26]．この集団は，三つの示強変数 θ, μ, p，すなわち，温度と化学ポテンシャルと圧力をもっている．これらのパラメタ θ, μ, p は独立でなく，$\mu=\mu(p, \theta)$ という関係式で結ばれているので，この集団は取扱いが不便である．他の集団に比べ何の利点もないので，この一般的な集団は使わない．集団を表現するには以上に述べたギブス集団のように，少なくとも一つの示量変数を含んでいるものを選ぶのが便利である．

いろいろなギブスの集団は熱力学的に等価であり，それらを使って計算した熱力学関数は，大きな系の極限，$V\to\infty$，$N\to\infty$，$V/N=$一定 で一致する．したがって，どの集団を用いるかは，実際にどれが使いやすいかによる．すでに述べたように，その点，最も便利なのは，付加条件を何ら考慮する必要のないグランドカノニカル集団である．ゆらぎの計算では，それぞれのギブス集団は等価でなく，一般に，異なる結果がでる．統計集団が熱力学的に等価である理由は，エネルギー，粒子数，あるいは，体積のゆらぎが小さいことである［(3・8d)，(3・35)，(3・48)］．この等価性についての，もっと厳密な証明は，統計集団を使って算出した熱力学関数を比較してみるとよいが[26,27]，この問題には13節でもう一度ふれる．

4.　ギブス分布と情報エントロピーの最大値との関係

統計力学でのエントロピーの概念は，情報理論と密接に関係している．4節では，この関係について考える．

4・1　情報エントロピー

情報エントロピー，あるいは，単にエントロピーとは，統計分布に対応する情報の不確定性の度合（不確定度）である[22,23,28,29]．

p_k を事象の確率の離散的分布とすると，

$$H=-\sum_{k=1}^{n} p_k \ln p_k \qquad (4\cdot 1)$$

が**情報エントロピー**とよばれる．ここで

$$\sum_{k=1}^{n} p_k=1. \qquad (4\cdot 2)$$

(4・1) は，**シャノンのエントロピー**ともよばれる．

p_k のいずれかが1で，他のすべての p_k が0であれば，すなわち，実験結果が確実に予測でき，情報における不確定性が存在しないときは，H の値は0になる．p_k がすべて等

しく，$p_k=1/n$ であれば，H の値は最大値をとる．明らかにこの極限の場合，不確定性は最も大きい．確率 u_i, v_k ($\sum_i u_i=1$, $\sum_k v_k=1$) をもつ完全に独立な事象の組合せから成る確率事象についてエントロピーは加法的である．なぜならば $p_{ik}=u_iv_k$ であるから

$$-\sum_{i,k} p_{ik}\ln p_{ik}=-\sum_i u_i \ln u_i-\sum_k v_k \ln v_k \qquad (4\cdot3)$$

となる．

要請された連続性と加法的性質をもつ (4・1) で定義された情報エントロピーは，定数因子を除いて一義的であることが，Shannon によって証明されている[28,29]．

密度 $f(x)$ をもつ連続的な値 x の確率分布に対する情報エントロピーは

$$S_{\rm I}=-\int f(x)\ln f(x){\rm d}x \qquad (4\cdot4)$$

ここで，

$$\int f(x){\rm d}x=1.$$

情報エントロピー (4・4) は，(4・1) と同様，独立事象に対して加法的である．つまり

$$f(x,\ y)=f_1(x)f_2(y)$$

であれば，

$$-\iint f(x,\ y)\ln f(x,\ y){\rm d}x\,{\rm d}y=-\int f_1(x)\ln f_1(x){\rm d}x-\int f_2(y)\ln f_2(y){\rm d}y$$

となる．

位相空間の分布関数 $f(p,\ q)$ に対しても，ギブスのエントロピー (2・24) は情報エントロピーである．すなわち，粒子数が与えられている集団に対して，情報エントロピーは

$$S_{\rm I}=\langle\eta\rangle=-\int f\ln f\,{\rm d}\Gamma \qquad (4\cdot5)$$

で与えられる．ただし，規格化は，

$$\int f\,{\rm d}\Gamma=1 \qquad (4\cdot6)$$

とする．また粒子数が変わる集団に対する情報エントロピーは

$$S_{\rm I}=-\sum_{N\geq0}\int f_N\ln f_N\,{\rm d}\Gamma_N \qquad (4\cdot7)$$

となる．ただし，規格化は次のようにとる：

$$\sum_{N\geq0}\int f_N\,{\rm d}\Gamma_N=1. \qquad (4\cdot8)$$

巨視的な系を観測するには限度があり，統計力学はその限度を越えてはならないのであ

るから統計力学におけるエントロピーを情報エントロピーとみるのは，至極当然なことである．情報理論の言い方を用いれば，分布関数に含まれる情報の最大限度には制限があるということである．ギブス集団の分布関数は，以下でわかるように，十分この要請を満たしている．

式（4・5）によるエントロピーの定義は，古典統計に応用する範囲でのみ意味をもっており，量子力学の式の極限的な場合とみなされる．古典力学には，不変測度 $\mathrm{d}\Gamma$ をもつ確率密度の概念が導入されるが，量子力学でも，本質的に確率とその測度の概念が含まれている．

情報理論がつくられるずっと以前に確立されたギブス分布の極値性を調べよう[1]．それらは，補助的な不等式（2・32）から容易に得られる：

$$\int f' \ln\left(\frac{f'}{f}\right) \mathrm{d}\Gamma \geq 0 \tag{4・9}$$

ここで f, f' は，同一位相空間で定義された二つの任意の規格化された分布関数である．（4・9）の等号が成り立つのは，$f=f'$ のときだけである．式（4・9），および，以下では，$\mathrm{d}\Gamma$ の添字 N を省略する．

4・2　ミクロカノニカル分布の極値性

ここでは，一定のエネルギーの範囲にあり，かつ一定の粒子数をもつすべての分布の中で，（3・3）のミクロカノニカル分布が（4・5）の情報エントロピーの最大値に対応することを証明する．

f をミクロカノニカル集団の分布関数とし，また，f' を同じ位相空間の同じエネルギー面内で定義される任意の分布関数とする．このとき

$$\int f' \mathrm{d}\Gamma = \int f \mathrm{d}\Gamma = 1$$

である．

f と f' を不等式（4・9）に代入すると，

$$-\int f' \ln f' \mathrm{d}\Gamma \leq -\int f' \ln f \mathrm{d}\Gamma = -\ln f \int f' \mathrm{d}\Gamma = -\int f \ln f \mathrm{d}\Gamma$$

が得られる．ここでは，エネルギー面上での f の不変性と f と f' の規格化条件を使った．

こうして，与えられたエネルギー面上で粒子数が与えられているすべての分布の中で，ミクロカノニカル集団が最大の情報エントロピーに対応することが証明された．他のギブス集団も，他の条件の下で同様な極値性をもっている．

4・3 ギブスのカノニカル分布の極値性

ギブスのカノニカル集団で表わされる系が熱源と接触するということは，これらの系が与えられた平均エネルギーで特徴づけられることを意味する．

ギブスのカノニカル分布（3・7）が与えられた平均エネルギー

$$\langle H\rangle=\int Hf\,\mathrm{d}\Gamma \tag{4・10}$$

と規格化

$$\int f\,\mathrm{d}\Gamma=1 \tag{4・11}$$

に対する情報エントロピー（4・5）の最大値に対応することを示そう．付加条件（4・10），（4・11）のもとで，汎関数（4・1）の極値を求めよう．

一般的な方法にしたがって，次の汎関数の最大値を求める：

$$-\int f\ln f\,\mathrm{d}\Gamma-\beta\int fH\,\mathrm{d}\Gamma-\lambda\int f\,\mathrm{d}\Gamma$$

ここで，β と λ は，条件（4・10），（4・11）から決まるラグランジュの未定係数である．この汎関数の1次の変分が0になる条件から

$$f=Q^{-1}(\theta,\ V,\ N)\exp(-\beta H) \tag{4・12}$$

が求まる．ここで

$$Q(\theta,\ V,\ N)=\int \exp(-\beta H)\mathrm{d}\Gamma.$$

これはギブスのカノニカル分布（3・7）と一致する．

（4・12）が汎関数（4・5）の極値に対応することはすでに示した．そこで，この極値が最大値であることを証明しよう．

f' をカノニカル分布 f と同じ平均エネルギーに対応する規格化された任意の統計分布とすると

$$\int f'H\,\mathrm{d}\Gamma=\int fH\,\mathrm{d}\Gamma.$$

この条件を除いて，f' は任意である．（4・12）を不等式（4・9）に代入すると：

$$-\int f'\ln f'\,\mathrm{d}\Gamma\leq-\int f'\ln f\,\mathrm{d}\Gamma=\ln Q+\beta\int f'\,H\,\mathrm{d}\Gamma=\ln Q+\beta\int fH\,\mathrm{d}\Gamma.$$

すなわち

$$-\int f'\ln f'\,\mathrm{d}\Gamma\leq-\int f\ln f\,\mathrm{d}\Gamma$$

となる．したがって，ギブスのカノニカル分布は，平均エネルギーを与えたときの情報エントロピーの最大値に対応する．

エネルギーをも含めてある n 個の量 $\mathcal{P}_k$ の平均値

$$\langle\mathcal{P}_k\rangle=\int f\mathcal{P}_k \mathrm{d}\Gamma \qquad (k=0,\ 1,\ \cdots,\ n-1) \tag{4・13}$$

が与えられているとする．情報エントロピーの極値条件（4・5）から，上述の方法でただちに分布

$$f=Q^{-1}\exp\left(-\sum_{k=0}^{n-1}\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k\right) \tag{4・14}$$

が得られる．これは $\mathcal{P}_k$ が運動の積分であれば（3・9）と一致する．$\mathcal{P}_k$ が運動の積分でないならば，（4・14）はリウヴィル方程式を満たさず，統計的に平衡な集団を表わすことはできない．この問題に関しては，Ⅳ章でもっと詳しく論じる．

4・4　グランドカノニカル分布の極値性

ギブスのグランドカノニカル集団で表わされる系が，熱源および粒子源と接触しているという意味は，エネルギーと粒子数の平均値が与えられているということである．ギブスのグランドカノニカル分布（3・30）が，平均エネルギー

$$\langle H\rangle=\sum_N\int Hf_N\,\mathrm{d}\Gamma \tag{4・15}$$

と平均粒子数

$$\langle N\rangle=\sum_N\int Nf_N\,\mathrm{d}\Gamma \tag{4・16}$$

が与えられていて，規格化

$$\sum_N\int f_N\,\mathrm{d}\Gamma=1 \tag{4・17}$$

が満たされるとき，情報エントロピー（4・7）の最大値に対応することを証明しよう．前の場合と同様に，次の汎関数の最大値を求める：

$$-\sum_N\int f_N\ln f_N\,\mathrm{d}\Gamma-\beta\sum_N\int f_N H\,\mathrm{d}\Gamma+\nu\sum_N\int f_N N\,\mathrm{d}\Gamma-\lambda\sum_N\int f_N\,\mathrm{d}\Gamma.$$

ここで，β, ν, λ はラグランジュの未定係数である．極値性の条件から

$$f_N=Q^{-1}\exp\left(-\frac{H-\mu N}{\theta}\right) \tag{4・18}$$

が得られる．ここで

$$Q(\theta,\ \mu,\ V)=\sum_N\int\exp\left(-\frac{H-\mu N}{\theta}\right)\mathrm{d}\Gamma$$

であり，f_N はギブスのグランドカノニカル分布（3・30）と一致する．

不等式（4・9）から，この極値は最大値であることがわかる．実際に，

$$\sum_N \int f_N' \ln \frac{f_N'}{f_N} \mathrm{d}\Gamma \geq 0.$$

ここで，f_N として，（4・18）を代入すると

$$\begin{aligned}
-\sum_N \int f_N' \ln f_N' \mathrm{d}\Gamma &\leq -\sum_N \int f_N' \ln f_N \mathrm{d}\Gamma \\
&= -\sum_N \int f_N' \left(-\ln Q - \frac{H}{\theta} + \frac{\mu N}{\theta}\right) \mathrm{d}\Gamma \\
&= -\sum_N \int f_N \left(-\ln Q - \frac{H-\mu N}{\theta}\right) \mathrm{d}\Gamma.
\end{aligned}$$

ここでは，条件式（4・15)，(4・16)，(4・17）を使った．したがって

$$-\sum_N \int f_N' \ln f_N' \mathrm{d}\Gamma \leq -\sum_N \int f_N \ln f_N \mathrm{d}\Gamma$$

となり，グランドカノニカル分布（4・18）は，エネルギーと粒子数の平均値が与えられたとき，実際に情報エントロピーの最大値に対応する．

最後に，同様な方法で定圧-定温集団のギブス分布（3・43）は，平均エネルギーと平均体積

$$\langle H \rangle = \int H f_V \mathrm{d}\Gamma_V \mathrm{d}V, \qquad \langle V \rangle = \int V f_V \mathrm{d}\Gamma \mathrm{d}V \tag{4・19}$$

が一定という付加条件のもとで，情報エントロピー

$$S_\mathrm{I} = -\int f_V \ln f_V \mathrm{d}\Gamma \mathrm{d}V \tag{4・20}$$

の最大値に対応することも容易に確かめられる．この証明は，上述の証明法とまったく同様である．

この小節で調べたギブス集団の極値性を使えば，少し別の方法でこれらの集団を導くことが可能になる．情報理論は統計力学から多くのことを援用したが，情報理論が良く発展した現在，Jaynes[22,23] にしたがってその概念を基本的なものとみなし，それを統計力学に適用できる．確率の不変測度（1・5 b）が存在すると仮定し，統計力学を情報理論として考察すると，情報エントロピー最大の条件[22,23] から，すべてのギブス分布が得られる．このとき，上述の計算はすべて有効である．

しかし，統計分布を導くこのような方法を，統計力学の厳密な基礎づけと考えてはならない．この基礎づけの問題はそう簡単には片づけられない．いずれにしても，情報エントロピーの極値性を利用することは，種々の分布関数をみつける上で非常に便利な方法であ

る．この方法は，古典統計力学でも量子統計力学でも有効であるが，特に非平衡の場合に便利なので，これからしばしば利用される（IV章参照）．

5．熱力学的等式

5·1 準静的過程

これまでわれわれは，いろいろな集団に対する分配関数を，それらが関連した変数について微分して熱力学の関係式を得てきた．熱力学の諸関係式を導くためには，与えられた集団を定める外部パラメタが無限小変化する過程，すなわち，準静的過程を考える必要がある．なぜなら，平衡熱力学は主にこのような過程を研究するからである．しばらくの間，何らの証明もせずに，準静的過程が存在するものとしよう．IV章で外部のパラメタの変化が統計的集団に及ぼす影響を調べ，準静的過程の概念の正確な定義を行なう．

外部パラメタ $a_1, a_2, \cdots, a_s$ が巨視的に当該の力学系の統計的平衡状態を特徴づけているものと仮定する．そのような外部パラメタとは，たとえば，容器の体積，外部電場あるいは磁場の強さなどである．

集団が統計的平衡状態にあると仮定する．外部パラメタが変化すると，一般には集団の分布関数も変化する．いま外部パラメタ $a_1, a_2, \cdots, a_s$ はきわめてゆっくり変化するものとすれば，系の平衡分布への緩和時間のオーダーの時間の範囲では，それらのパラメタは一定であるとみなしてよい．そのとき，各時刻で，系は統計的平衡状態にあるとする．このような外部パラメタの変化過程を準静的過程とよぶ．

パラメタ $a_1, \cdots, a_s$ を一般化された座標とみなせば，それに共役な一般化された力は，

$$A_i = -\frac{\partial H}{\partial a_i} \tag{5·1}$$

で与えられる．準静的過程では，一般化された力の観測値は，平衡な統計集団に関する平均値に等しい：

$$\langle A_i \rangle = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial a_i} \right\rangle = -\int f(p, q) \frac{\partial H(p, q)}{\partial a_i} \mathrm{d}\Gamma. \tag{5·2}$$

たとえば，外部パラメタの一つとして系の体積 V をとると，対応する一般化された力は圧力となる：

$$p = -\left\langle \frac{\partial H(p, q)}{\partial V} \right\rangle. \tag{5·3}$$

後に，力学変数 $\partial H(p, q)/\partial V$ の正確な形を明らかにする．

5・2　ミクロカノニカル集団の熱力学的等式

ミクロカノニカル分布（3・3）で表わされる系では，圧力は統計的重率（3・3a）を体積で微分する，つまり，対応する位相積分をその積分範囲に関して微分して得られる．そのためには，δ関数（3・4a）を使って統計的重率を表わすのが便利である：

$$\Omega(E,\ N,\ V)=\int\delta(H(p,\ q)-E)\frac{\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q}{N!\,h^{3N}}. \tag{5・4}$$

ここでは，壁の影響を体積 V の境界で急激に無限大になるポテンシャル $U_V(q)$を通して表わし，$H(p,\ q)$ は V に依存しているものとする．また，積分範囲は無限大とする．（5・4）を V で微分すると

$$\frac{\partial\Omega}{\partial V}=\int\frac{\partial}{\partial V}\delta(H(p,\ q)-E)\mathrm{d}\Gamma=-\int\frac{\partial}{\partial E}\delta(H(p,\ q)-E)\frac{\partial H(p,\ q)}{\partial V}\mathrm{d}\Gamma.$$

$\partial H(p,\ q)/\partial V$ は E によらないから，上式は

$$\frac{\partial\Omega}{\partial V}=-\frac{\partial}{\partial E}\int\delta(H(p,\ q)-E)\frac{\partial H(p,\ q)}{\partial V}\mathrm{d}\Gamma$$

と書かれる．（3・4）を考慮してこの式は

$$\frac{\partial\Omega(E,\ N,\ V)}{\partial V}=-\frac{\partial}{\partial E}\left(\Omega(E,\ N,\ V)\left\langle\frac{\partial H(p,\ q)}{\partial V}\right\rangle\right) \tag{5・5}$$

と書き換えられる．これより次式が得られる：

$$\frac{\partial}{\partial V}\ln\Omega(E,\ N,\ V)=-\left\langle\frac{\partial H(p,\ q)}{\partial V}\right\rangle\frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega(E,\ N,\ V)-\frac{\partial}{\partial E}\left\langle\frac{\partial H(p,\ q)}{\partial V}\right\rangle. \tag{5・5 a}$$

エントロピー $S=\ln\Omega$ は体積に比例するので，式（5・5）の右辺の第1項は，$N\to\infty$（V/N=一定）のとき有限である．一方，第2項は $1/N$ のように減少するので省略できる．したがって

$$\frac{\partial}{\partial V}\ln\Omega(E,\ N,\ V)=-\left\langle\frac{\partial H(p,\ q)}{\partial V}\right\rangle\frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega(E,\ N,\ V) \tag{5・5 b}$$

となり，これは（5・3）を考慮すると，

$$\frac{p}{\theta}=\frac{\partial}{\partial V}\ln\Omega(E,\ N,\ V)=\frac{\partial S(E,\ N,\ V)}{\partial V} \tag{5・6}$$

と書ける．ここで

$$\frac{1}{\theta}=\frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega(E,\ N,\ V)=\frac{\partial S(E,\ N,\ V)}{\partial E} \tag{5・6 a}$$

の値は，温度の逆数の役割を果たしている．

(5・6), (5・6a) から，ミクロカノニカル集団に対する熱力学の関係式のすべてが得られる.

エントロピー

$$S(E, N, V)=\ln \Omega(E, N, V)$$

の微分は

$$\mathrm{d}S=\frac{\partial S}{\partial E}\mathrm{d}E+\frac{\partial S}{\partial V}\mathrm{d}V+\frac{\partial S}{\partial N}\mathrm{d}N \tag{5・7}$$

に等しい. (5・6), (5・6a) を考慮すれば

$$\theta\,\mathrm{d}S=\mathrm{d}E+p\,\mathrm{d}V-\mu\,\mathrm{d}N. \tag{5・8}$$

ここで

$$-\frac{\mu}{\theta}=\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial N} \tag{5・8 a}$$

で，μ は化学ポテンシャルである.

したがって，$1/\theta$ は (5・8) の左辺に対する積分因子である. それゆえ巨視的な熱力学と合致するためには，$\theta=kT$ (k はボルツマン定数) は絶対温度に，S はエントロピーにほかならないことがわかる. 式 (5・8) は，**熱力学の第一法則**と**第二法則**を表わす一般的な熱力学の等式の形をしている. このようにして，ミクロカノニカル分布から熱力学の関係式がすべて導かれる.

5・3 ビリアル定理

われわれは，圧力を一般化された力 $-\partial H(p, q)/\partial V$ の平均値として定義した. この一般化された力は一つの力学変数で，全粒子の運動量と座標の関数である. ここでは，この力学変数のもっとあらわな形をしらべよう. ギブスの集団のどれでも同じであるが，最初，ミクロカノニカル集団から始めることにしよう.

統計的重率 (5・4) を次のように書く：

$$\Omega(E, N, V)=\int_{\{\cdots V\cdots\}}\delta(H(p, q)-E)\frac{\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q}{N!\,h^{3N}}. \tag{5・9}$$

ここでは $H(p, q)$ は V によらないとした. すなわち，壁の作用を表わす項 $U_V(q)$ は，今度は各 q_i が体積 V の中に限られるというような積分領域に関する制限を通して考慮されている. (このことを $\{\cdots V\cdots\}$ の記号で表わす.)

体積の可変性は，V の前にパラメタ λ^3 を導入して表わすのが便利である：

$$\Omega(E, N, \lambda^3 V)=\int_{\{\cdots \lambda^3 V\cdots\}}\delta(H(p, q)-E)\frac{\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q}{N!\,h^{3N}}. \tag{5・9 a}$$

積分の変数変換を行ない，すなわち，λ 倍だけスケール変換する：

$$q=\lambda q', \quad p=\lambda^{-1}p'. \tag{5・9 b}$$

これは，位相体積素片 $\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q$ を不変に保ち，積分範囲を λ に依存しないようにするカノニカル変換である：

$$\Omega(E,N,\lambda^3 V)=\int_{(\cdots V\cdots)}\delta\left(H\left(\frac{p}{\lambda},\lambda q\right)-E\right)\frac{\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q}{N!h^{3N}}.$$

この式を λ で微分すると

$$\frac{\partial\Omega}{\partial\lambda}=-\int_{(\cdots V\cdots)}\frac{\partial}{\partial E}\delta\left(H\left(\frac{p}{\lambda},\lambda q\right)-E\right)\frac{\partial H\left(\frac{p}{\lambda},\lambda q\right)}{\partial\lambda}\mathrm{d}\Gamma$$

が得られるが，ここで $\lambda=1$ と置くと，

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\lambda}\right)_{\lambda=1}=-\frac{\partial}{\partial E}\Omega\left\langle\frac{\partial}{\partial\lambda}H\left(\frac{p}{\lambda},\lambda q\right)\right\rangle_{\lambda=1}. \tag{5・10}$$

他方，

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\lambda}\right)_{\lambda=1}=3V\frac{\partial\Omega}{\partial V}. \tag{5・10 a}$$

したがって，

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{\lambda=1}=-\frac{\partial}{\partial E}\Omega\frac{1}{3V}\left\langle\frac{\partial}{\partial\lambda}H\left(\frac{p}{\lambda},\lambda q\right)\right\rangle_{\lambda=1}. \tag{5・11}$$

(5・11) を (5・5) と比較すると，圧力に対応する力学変数 $-\partial H(p,q)/\partial V$ のあらわな形が得られる：

$$-\frac{\partial H(p,q)}{\partial V}=-\frac{1}{3V}\frac{\partial}{\partial\lambda}H\left(\frac{p}{\lambda},\lambda q\right)_{\lambda=1}. \tag{5・12}$$

たとえば，H が (1・2) の 2 体相互作用をする粒子系のハミルトニアンの形をしているとすれば，(5・12) から，直接

$$-\frac{\partial H(p,q)}{\partial V}=\frac{2}{3V}\sum_i\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m}+\frac{1}{6V}\sum_{i\neq j}(\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_j)\cdot\boldsymbol{F}_{ij} \tag{5・13}$$

が得られる．ここで

$$\boldsymbol{F}_{ij}=-\frac{\partial\phi(\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_j)}{\partial\boldsymbol{q}_i}$$

は，i 番目と j 番目の粒子間の 2 体相互作用力である．

式 (5・13) は，圧力を表わす力学変数の所望通りの表式である．

力学変数 (5・13) の平均値は，圧力の式になる：

$$p=\frac{2}{3V}\sum_i\frac{\langle p_i^2\rangle}{2m}+\frac{1}{6V}\sum_{i\neq j}\langle(\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_j)\cdot\boldsymbol{F}_{ij}\rangle. \tag{5・14}$$

これは**ビリアル定理**とよばれる．また

$$\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\langle(\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_j)\cdot\boldsymbol{F}_{ij}\rangle$$

は**ビリアル**とよばれる．

したがって，ビリアル定理により，圧力は運動エネルギーの平均密度の 2/3 と力のビリアルの密度の 1/3 との和に等しい．〈……〉の中をギブスのミクロカノニカル集団の平均としてだけでなく，どのギブス集団に関する平均としても，この定理が成り立つ．また〈……〉を量子集団の平均と解釈すると，この定理は量子統計の場合にも成立する（II章の 11・3項参照）．ギブスの古典的カノニカル集団の場合，平均運動エネルギーの計算は容易である：

$$\sum_i\frac{\langle p_i^2\rangle}{2m}=\frac{3N}{2}\theta. \tag{5・14 a}$$

ビリアル定理は

$$p=\frac{N\theta}{V}+\frac{1}{6V}\sum_{i\neq j}\langle(\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_j)\cdot\boldsymbol{F}_{ij}\rangle \tag{5・14 b}$$

となる．この形のビリアル定理は古典統計の場合にのみ成り立つ．

（5・14 a）の関係式は，

$$\frac{\langle p_i^2\rangle}{2m}=\frac{3}{2}\theta=\frac{3}{2}kT \tag{5・14 c}$$

と書き換えられる．すなわち，古典統計では，1自由度あたりの平均運動エネルギーはすべての自由度に対して同一で

$$\frac{\theta}{2}=\frac{kT}{2}$$

である．古典統計の調和振動子に対して，ポテンシャル・エネルギーは各自由度に平等に分配され，各自由度あたり $\theta/2$ である．

5・4　ギブスのカノニカル集団の熱力学的等式

集団がギブスのカノニカル分布（3・7）で表わされるとき，ハミルトニアンのパラメタ a_i に関する微分の平均値は，

$$\left\langle\frac{\partial H}{\partial a_i}\right\rangle=\mathrm{e}^{F/\theta}\int\mathrm{e}^{-H/\theta}\frac{\partial H}{\partial a_i}\mathrm{d}\Gamma=-\theta\mathrm{e}^{F/\theta}\frac{\partial}{\partial a_i}\int\mathrm{e}^{-H/\theta}\mathrm{d}\Gamma$$

$$=-\theta\mathrm{e}^{F/\theta}\frac{\partial}{\partial a_i}\mathrm{e}^{-F/\theta}=\left(\frac{\partial F}{\partial a_i}\right)_{\theta,N}.$$

したがって，準静的過程におけるパラメタ a_i の変化に対応する一般化された力の平均値

は，θ, Nが一定のとき

$$\langle A_i\rangle=-\left(\frac{\partial F}{\partial a_i}\right)_{\theta,N} \tag{5・15}$$

で与えられる．特に，$a_1=V$ の場合には，

$$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,N}. \tag{5・16}$$

以上のことから，カノニカル集団の場合の熱力学的関係式がすべて容易に得られる．系の自由エネルギー F は，θ, a_1, …, a_s, N の関数である．したがって

$$\mathrm{d}F=\left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_{a_i,N}\mathrm{d}\theta+\sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial F}{\partial a_i}\right)_{\theta,N}\mathrm{d}a_i+\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{a_i,\theta}\mathrm{d}N \tag{5・17}$$

または，

$$\mathrm{d}F=-S\,\mathrm{d}\theta-\sum_{i=1}^{s}\langle A_i\rangle\mathrm{d}a_i+\mu\mathrm{d}N. \tag{5・17 a}$$

ここで，(3・8c)，(5・15) によって，**化学ポテンシャル**を導入する：

$$\mu=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{a_i,\theta}. \tag{5・18}$$

(5・18) の μ と (5・8a) の μ は，熱力学的極限では一致することが 13 節で証明される．

(3・8c) を考慮すると，(5・17) は

$$\mathrm{d}\langle H\rangle=\mathrm{d}(F+\theta S)=\theta\,\mathrm{d}S-\sum_{i=1}^{s}\langle A_i\rangle\mathrm{d}a_i+\mu\mathrm{d}N \tag{5・19}$$

の形に書ける．したがって，$1/\theta$ は

$$\mathrm{d}\langle H\rangle+\sum_i\langle A_i\rangle\mathrm{d}a_i-\mu\,\mathrm{d}N$$

に対する積分因子である．よって，$\theta=kT$ は熱源の絶対温度に等しく，S はエントロピーに等しいとみなせる．

(5・17 a) は，自由エネルギーのみならず，他の熱力学的ポテンシャルによって表わされる熱力学的関係もすべて含んでいる．

熱力学的等式 (5・17 a) は

$$\mathrm{d}\left(F+\sum_i\langle A_i\rangle a_i\right)=\mathrm{d}\Phi=-S\,\mathrm{d}\theta+\sum_i a_i\mathrm{d}\langle A_i\rangle+\mu\,\mathrm{d}N \tag{5・20}$$

の形に書き換えられる．ここで

$$\Phi=F+\sum_i\langle A_i\rangle a_i \tag{5・21}$$

は，すでに，$a_1=V$, $\langle A_1\rangle=p$ という特殊な場合に導出された定圧-定温の系（変数 θ, $\langle A_i\rangle$, N の関数）の熱力学ポテンシャルである．すなわち，

$$\Phi=F+pV \tag{5・22}$$

である．熱力学的ポテンシャル Φ を，しばしば（制限された意味で）単に**熱力学的ポテンシャル**，あるいは**ギブスのポテンシャル**とよび，$G(\theta, p, N)$ で表わすこともある．F から Φ への変換は，熱力学関数に対するルジャンドル変換である．

（5・20）より，$\mu=\partial\Phi/\partial N$ である．他方，関数 Φ は，1個の示量変数 N にのみ依存し，熱力学的極限

$$\lim_{\substack{N\to\infty \\ \langle V\rangle/N=\mathrm{const}}} \frac{\Phi}{N}$$

は有限でなければならないので，Φ は N に比例し，$\Phi=Nf(\theta, p)$ の形で表わされる．したがって

$$\mu=\frac{\Phi}{N}. \tag{5・23}$$

熱力学的等式（5・17 a）は，

$$\mathrm{d}(F-\mu N)=\mathrm{d}\Omega=-S\,\mathrm{d}\theta-\sum_i \langle A_i\rangle \mathrm{d}a_i-N\,\mathrm{d}\mu \tag{5・24}$$

とも書ける．ここで

$$\Omega=F-\mu N \tag{5・25}$$

は，変数 θ, a_i, μ をもつ熱力学的ポテンシャルである*．F から Ω への変換は，同様なルジャンドル変換である．

（5・21），（5・23）を考慮すると，Ω に対して式

$$\Omega=F-\Phi=-\sum_i \langle A_i\rangle a_i \tag{5・26}$$

が得られる．

外部パラメタが1個のみの特殊な場合には，

$$\Omega=-pV. \tag{5・27}$$

したがって，準静的過程の考えを導入した上では，どれか一つのカノニカル分布から，すべての熱力学関数を得ることができる．

5・5　ギブスのグランドカノニカル集団の熱力学的等式

熱力学的等式の同様な導出法が，他の集団，たとえば，ギブスのグランドカノニカル分布に対しても行なえる．この場合

---

*（5・25）を同じ文字で表わされた統計的重率（3・3 a）と混同してはならない．

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial a_i} \right\rangle = e^{\Omega/\theta} \sum_N \int e^{-(H-\mu N)/\theta} \frac{\partial H}{\partial a_i} d\Gamma = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial a_i} \right)_{\theta,\mu}.$$

したがって，一般化された力の平均は

$$\langle A_i \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial a_i} \right)_{\theta,\mu} \tag{5・28}$$

あるいは特殊な場合として，次式が得られる：

$$p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{\theta,\mu}. \tag{5・29}$$

熱力学的ポテンシャル Ω は，θ, μ, a_1, …, a_s の関数なので

$$d\Omega = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \theta} \right)_{a_i,\mu} d\theta + \sum_i \left(\frac{\partial \Omega}{\partial a_i} \right)_{\theta,\mu} da_i + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{a_i,\theta} d\mu \tag{5・30}$$

あるいは，関係式（3・33 a），（3・34），（5・28）を使って

$$d\Omega = -S d\theta - \sum_i \langle A_i \rangle da_i - \langle N \rangle d\mu. \tag{5・31}$$

このように，$\langle N \rangle = N$ と置くと，（5・24）と一致する熱力学的関係式が得られた．

6. ゆ　ら　ぎ

6・1 ゆらぎの準熱力学的理論

ギブスの統計集団により，統計的平衡状態にある任意の力学変数のゆらぎを計算することができる．すでに，ギブスのカノニカル集団におけるエネルギーのゆらぎ（3・8 d）や，ギブスのグランドカノニカル集団における粒子数とエネルギーのゆらぎ（3・35），および，ギブスの定圧–定温集団における体積のゆらぎ（3・48）などを考察してきた．これらのいずれの場合にも，興味の対象は集団の分布関数があらわに依存する量のゆらぎであった．ミクロカノニカル集団では，エネルギーと粒子数は一定なのでそれらのゆらぎはないが，そこには圧力のゆらぎが存在する．

任意の力学量のゆらぎを計算することは，力学量の平均の計算と比べて決してやさしい問題ではないので，問題の範囲を限らねばならない．たとえば系の熱力学関数が既知であるとし，種々の量のゆらぎの確率分布を求めたい，ということもあろう．これは，ゆらぎの準熱力学的理論の問題である．以下，Green と Callen[30] にしたがってこの問題を論じよう．ゆらぎの理論を簡単にしている事情はゆらぎが相対的には小さいことである．

ξ_1, ξ_2, …, ξ_s を，系の状態を特徴づけている物理的変数とする．しかし，それらは必ずしも運動の積分ではない*．平均値 $\langle \xi_k \rangle$ は，不完全な統計的平衡のある状態を特徴づける

ものと仮定する．この状態の熱力学関数を決めることが必要である．

Leontovich[2] にしたがって，平均値 $\langle\xi_k\rangle$ を指定することによって特徴づけられたある非平衡状態の自由エネルギーとは，その $\langle\xi_k\rangle$ の値において平衡を成り立たせるような補助的な場のもとでの平衡的状態の自由エネルギーと定義しよう．この方法は，これからもさらに繰り返し利用される．

$\langle\xi_k\rangle$ の値が指定されたとして，可能な限り完全な平衡状態を考える．つまり，ξ_k の値の平均値

$$\langle\xi_k\rangle=\int\xi_k f(p,\ q)\mathrm{d}\Gamma \tag{6・1}$$

を与えて，情報エントロピー（4・5）を最大にするような統計集団を利用することになる．N に関する和も含まれる．

ここの場合，一般的な平均エネルギー一定の条件（4・15），平均粒子数一定の条件（4・16），規格化条件に加えて，条件（6・1）が必要である．

4 節の議論を繰り返して，

$$f=Q^{-1}\exp[-\beta(H-\mu N-\sum_k a_k\xi_k)] \tag{6・2}$$

が得られる．ここで，a_k は，熱力学的に $\langle\xi_k\rangle$ に共役で，式（6・1）から決まるパラメタである．

分布関数の規格化条件（6・2）から決まる分配関数 Q は，$\theta,\ \mu,\ a_k$，あるいは，$\theta,\ \mu$, $\langle\xi_k\rangle$ の関数であり，$\langle\xi_k\rangle$ を指定した不完全な統計的平衡状態の熱力学関数を，$\theta,\ \mu,\ \langle\xi_k\rangle$ の関数として決める．Q が V に依存する可能性はあるが，ここではそれにはふれない．

ξ_k が運動の積分でないならば，分布関数（6・2）は一般にリウヴィル方程式を満たさないが，ゆらぎの計算には有効である．

不完全な統計的平衡状態の分布関数（6・2）の物理的意味は，このような状態を，それを平衡状態に拘束するある補助的な場 a_k の中での統計的平衡状態とみなすことである．

分布関数（6・2）は (4・14) のようなもっと対称的な形に書き換えた方が便利である：

$$f=\exp\left[-\Phi(\mathcal{F}_0,\ \cdots,\ \mathcal{F}_n)-\sum_{k=0}^{n}\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k\right] \tag{6・3}$$

ここで

$$\mathcal{F}_0=\beta,\qquad\qquad \mathcal{P}_0=H,$$

（前ページより）
* 文献 30 では，ξ_k は運動の積分とみなされている．

$$\mathcal{F}_1=-\beta\mu, \qquad \mathcal{P}_1=N, \tag{6・3 a}$$
$$\mathcal{F}_k=-\beta a_{k-1}, \qquad \mathcal{P}_k=\xi_{k-1} \quad (k=2,\ 3,\ \cdots,\ n).$$

関数

$$\Phi(\mathcal{F}_0,\ \cdots,\ \mathcal{F}_n)=\ln Q(\mathcal{F}_0,\ \cdots,\ \mathcal{F}_n) \tag{6・4}$$

は，(6・3) に対する次の規格化条件から決定され，**マシュー-プランクの熱力学関数**とよばれる：

$$\mathrm{e}^{\Phi}=\sum_N\int\exp\left(-\sum_k\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k\right)\mathrm{d}\Gamma. \tag{6・5}$$

この関数は，エントロピー (4・4) と，次の関係式

$$S=\Phi+\sum_{k=0}^{n}\mathcal{F}_k\langle\mathcal{P}_k\rangle \tag{6・6}$$

で結ばれていて，すべての熱力学的関係式を対称的な形に表現する．

たとえば，$\mathcal{P}_k$ の平均値とゆらぎは

$$\begin{gathered}\langle\mathcal{P}_k\rangle=-\frac{\partial\Phi}{\partial\mathcal{F}_k},\\ \langle\mathcal{P}_i\mathcal{P}_k\rangle-\langle\mathcal{P}_i\rangle\langle\mathcal{P}_k\rangle=\frac{\partial^2\Phi}{\partial\mathcal{F}_i\partial\mathcal{F}_k}=-\frac{\partial\langle\mathcal{P}_i\rangle}{\partial\mathcal{F}_k}=-\frac{\partial\langle\mathcal{P}_k\rangle}{\partial\mathcal{F}_i}.\end{gathered} \tag{6・7}$$

同様にして，もっと高次の相関も容易に計算できる[30]．

分布関数 (6・3) は，エントロピー (6・6) を使うと，

$$f=\exp\left[-S-\sum_{k=0}^{n}\mathcal{F}_k(\mathcal{P}_k-\langle\mathcal{P}_k\rangle)\right] \tag{6・8}$$

と書き換えられる．ここで

$$\mathrm{e}^{S}=\sum_N\int\exp\left[-\sum_k\mathcal{F}_k(\mathcal{P}_k-\langle\mathcal{P}_k\rangle)\right]\mathrm{d}\Gamma. \tag{6・9}$$

(6・9) を $\langle\mathcal{P}_k\rangle$ で微分すると，$\mathcal{F}_i$ を $\langle\mathcal{P}_k\rangle$ で微分するとき現われる項がゼロになるので，別の熱力学的等式が得られる：

$$\frac{\partial S}{\partial\langle\mathcal{P}_k\rangle}=\mathcal{F}_k. \tag{6・10}$$

式 (6・7)-(6・10) は，$\mathcal{P}_k$ のゆらぎの確率分布を計算するさいの基本的な式である．

6・2　ゆらぎの確率に対するガウス分布

$\mathcal{P}_k$ のゆらぎの確率の計算に進もう．式 (6・3)，(6・8) では，$\mathcal{P}_k$ は力学変数，すなわち，全粒子の運動量と座標 $p,\ q$ の関数である．

Einstein[31] にしたがって，$\mathcal{P}_k$ がある決った値をもつと仮定し，(6・3) に基づいて巨

視的な分布関数を組み立てる．

次の巨視的な分布関数 W を導入する：

$$W\,d\mathcal{P}_0\cdots d\mathcal{P}_n=\Omega\,d\mathcal{P}_0\cdots d\mathcal{P}_n\exp[-\Phi(\mathcal{F}_0,\,\cdots,\,\mathcal{F}_n)-\sum_k\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k]. \quad (6\cdot 11)$$

この関数はパラメタ $\mathcal{P}_0,\,\cdots,\,\mathcal{P}_n$ が，$\mathcal{P}_0,\,\cdots,\,\mathcal{P}_n$ の近傍の領域 $d\mathcal{P}_0,\,\cdots,\,d\mathcal{P}_n$ にある確率を与える．ただし，ここでは $\mathcal{P}_k$ を同じ記号のままで，力学変数としてではなく普通の変数として扱っている．Ω は $\mathcal{P}_0,\,\cdots,\,\mathcal{P}_n$ の近傍の領域 $d\mathcal{P}_0,\,\cdots,\,d\mathcal{P}_n$ での状態数を意味する．関数 W は相位空間ではなく，$\mathcal{P}_0,\,\cdots,\,\mathcal{P}_n$ の空間で規格化される：

$$\int W(\mathcal{P}_0,\,\cdots,\,\mathcal{P}_n)d\mathcal{P}_0\cdots d\mathcal{P}_n=1. \quad (6\cdot 12)$$

Ω なる量はパラメタ $\mathcal{P}_0,\,\cdots,\,\mathcal{P}_n$ が，$\mathcal{P}_0,\,\cdots,\,\mathcal{P}_n$ の近傍の領域 $d\mathcal{P}_0,\,\cdots,\,d\mathcal{P}_n$ で与えられるようなミクロカノニカル集団のエントロピー s によって評価できる*：

$$s=\ln\frac{\Omega}{\Omega_0} \quad (6\cdot 13)$$

ここで，Ω_0 は，当面あまり重要でないある規格化定数にすぎない．これは後で決める．

巨視的な分布関数（6・11）は，（6・6），（6・13）を考慮して

$$W=\Omega_0\exp[s-S-\sum_k\mathcal{F}_k(\mathcal{P}_k-\langle\mathcal{P}_k\rangle)] \quad (6\cdot 14)$$

と書く．ここで S は準平衡で，グランドカノニカル集団（6・3）のエントロピーである．

以下の議論での重要な点を述べる．統計集団が熱力学的に等価であることにより，集団（6・3）のエントロピーは，対応するミクロカノニカル集団のエントロピーが $\mathcal{P}_0,\,\cdots,\,\mathcal{P}_n$ に依存するのと同じ $\langle\mathcal{P}_0\rangle,\,\cdots,\,\langle\mathcal{P}_n\rangle$ の関数である．つまり，S と s は依存する変数は異なるが，同じ関数である†．したがって，$s-S$ は $\mathcal{P}_k-\langle\mathcal{P}_k\rangle$ のべきで級数展開できる．

---

*（訳註）ここにいうミクロカノニカル集団とは，力学量 $\hat{\mathcal{P}}_0\cdots\hat{\mathcal{P}}_n$ がそれぞれ $\mathcal{P}_0\cdots\mathcal{P}_n$ という値をとるという条件が課せられた統計集団を意味する．

†（訳註）$\Omega=\mathrm{tr}\prod_{k=0}^{n}\delta(\mathcal{P}_k-\hat{\mathcal{P}}_k)\equiv\Omega_0 e^{s(\{\mathcal{P}_k\})}$．一方，（6・9）より，

$$\begin{aligned}e^S&=\mathrm{tr}\exp\left\{-\sum_{k=0}^{n}\mathcal{F}_k(\hat{\mathcal{P}}_k-\langle\mathcal{P}_k\rangle)\right\}\\&=\int\prod_{k=1}^{n}d\mathcal{P}_k\cdot\Omega_0\exp\{s(\{\mathcal{P}_k\})-\sum_{k=0}^{n}\mathcal{F}_k(\mathcal{P}_k-\langle\mathcal{P}_k\rangle)\}\\&=\int\prod_{k=1}^{n}d\mathcal{P}_k'\cdot\Omega_0\exp\left\{s(\{\langle\mathcal{P}_k\rangle+\mathcal{P}_k'\})-\sum_{k=0}^{n}\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k'\right\}\end{aligned}$$

ここで，s を展開して，

$$s(\{\langle\mathcal{P}_k\rangle+\mathcal{P}_k'\})=s(\{\langle\mathcal{P}_k\rangle\})+\sum_{k=0}^{n}\mathcal{P}_k'\frac{\partial s(\langle\mathcal{P}_k\rangle)}{\partial\langle\mathcal{P}_k\rangle}+\frac{1}{2}\sum_{k,j}\mathcal{P}_k'\mathcal{P}_j'\frac{\partial^2 s}{\partial\langle\mathcal{P}_k\rangle\partial\langle\mathcal{P}_j\rangle}+\cdots.$$

これを上式に代入して

$$e^{S(\langle\mathcal{P}_k\rangle)}=e^{s(\{\langle\mathcal{P}_k\rangle\})}R.$$

ただし，R は残りの積分因子と Ω_0 の積であるから，Ω_0 を適当にとれば，$R=1$ とおいてよい．

さらに，ゆらぎが小さいことから，2次の項までに限ってよい．こうして（6・10）を考慮して

$$s-S=\sum_k \mathcal{F}_k \Delta\mathcal{P}_k+\frac{1}{2}\sum_{i,k}\frac{\partial^2 S}{\partial\langle\mathcal{P}_i\rangle\partial\langle\mathcal{P}_k\rangle}\Delta\mathcal{P}_i\Delta\mathcal{P}_k,$$
$$\Delta\mathcal{P}_k=\mathcal{P}_k-\langle\mathcal{P}_k\rangle \qquad (6\cdot 15)$$

が得られる．（6・15）を（6・14）に代入し，線形の項が落ちることに注意すれば，ゆらぎの分布関数が得られる，すなわち

$$W=A\exp\left(\frac{1}{2}\sum_{i,k}\frac{\partial^2 S}{\partial\langle\mathcal{P}_i\rangle\partial\langle\mathcal{P}_k\rangle}\Delta\mathcal{P}_i\Delta\mathcal{P}_k\right). \qquad (6\cdot 16)$$

［定数 A は，規格化条件（6・12）から決定される.］したがって，$\mathcal{P}_k$ のゆらぎの確率は，**ガウス分布**（6・16）によって決定される．

ガウス分布（6・16）を

$$W=A\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i,k}\lambda_{ik}x_i x_k\right) \qquad (6\cdot 17)$$

の形に書く．ここで

$$\lambda_{ik}=\lambda_{ki}=-\frac{\partial^2 S}{\partial\langle\mathcal{P}_i\rangle\partial\langle\mathcal{P}_k\rangle},\qquad x_i=\Delta\mathcal{P}_i=\mathcal{P}_i-\langle\mathcal{P}_i\rangle \qquad (6\cdot 17\ \mathrm{a})$$

あるいは，規格化定数 A を考慮すると，

$$W=\frac{\sqrt{\lambda}}{(2\pi)^{(n+1)/2}}\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i,k}\lambda_{ik}x_i x_k\right) \qquad (6\cdot 18)$$

ここで，λ は要素 λ_{ik} の行列式である．これは正であり，0ではないと仮定する．$n+1$ は変数 x_i の数である．

ガウス分布関数（6・18）を使うとすべてのゆらぎが計算できる．（6・18）を

$$W=A\mathrm{e}^{-K(x_0,\cdots,x_n)} \qquad (6\cdot 18\ \mathrm{a})$$

と書く．ここで

$$K(x_0,\cdots,x_n)=\frac{1}{2}\sum_{i,k}\lambda_{ik}x_i x_k=\frac{1}{2}\boldsymbol{\lambda}:\boldsymbol{xx} \qquad (6\cdot 18\ \mathrm{b})$$

は2次形式で，$\boldsymbol{\lambda}$ はテンソル λ_{ik}，$\boldsymbol{x}$ は成分 x_i をもつベクトルであり，テンソル間の記号：はその2つのテンソルの縮約を表わす．

x_i と次式で与えられる X_k の積の，ガウス分布に関する平均値を計算する：

$$X_k=\frac{\partial K}{\partial x_k}. \qquad (6\cdot 19)$$

部分積分を行なって，

$$A\int \mathrm{e}^{-K} x_i \frac{\partial K}{\partial x_k} \mathrm{d}x_0 \cdots \mathrm{d}x_n = -A\int x_i \frac{\partial}{\partial x_k} \mathrm{e}^{-K} \mathrm{d}x_0 \cdots \mathrm{d}x_n = \delta_{ik}$$

が得られる．これより

$$\left\langle x_i \frac{\partial K}{\partial x_k} \right\rangle = \langle x_i X_k \rangle = \delta_{ik} \tag{6・20}$$

あるいは

$$\sum_m \langle x_i x_m \rangle \lambda_{mk} = \delta_{ik}. \tag{6・21}$$

つまり，行列 $\langle x_i x_k \rangle$ と λ_{mk} の積は，単位行列に等しい．

このように，2次のゆらぎの平均は，λ_{mk} の逆行列によって決まる：

$$\langle x_i x_m \rangle = (\boldsymbol{\lambda}^{-1})_{im}. \tag{6・22}$$

$\boldsymbol{\lambda}$ が正値行列であることを証明しよう．カノニカル変換を使って，x から x' に (6・21) を対角化すると，

$$\langle (x_i')^2 \rangle = \frac{1}{\lambda_{ii}}. \tag{6・22 a}$$

よって，すでに仮定したように，$\lambda_{ii} > 0$ である．

式 (6・22) はガウス分布を使って計算される2次のゆらぎを与える．他方，式 (6・7) は，ギブス分布 (6・3) を使って計算される正確なゆらぎの値を与える：

$$\langle x_i x_k \rangle = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathscr{F}_i \partial \mathscr{F}_k}. \tag{6・23}$$

これらの値が一致することは容易にわかる．事実，行列

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathscr{F}_i \partial \mathscr{F}_k} \quad と \quad -\frac{\partial^2 S}{\partial \langle \mathscr{P}_i \rangle \partial \langle \mathscr{P}_k \rangle}$$

は互いに逆行列の関係にある．なぜなら，(6・7) と (6・10) を使って

$$-\sum_k \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathscr{F}_i \partial \mathscr{F}_k} \frac{\partial^2 S}{\partial \langle \mathscr{P}_m \rangle \partial \langle \mathscr{P}_k \rangle} = \sum_k \frac{\partial \langle \mathscr{P}_i \rangle}{\partial \mathscr{F}_k} \frac{\partial \mathscr{F}_k}{\partial \langle \mathscr{P}_m \rangle} = \frac{\partial \langle \mathscr{P}_i \rangle}{\partial \langle \mathscr{P}_m \rangle} = \delta_{im} \tag{6・24}$$

が得られる．このことは，ガウス分布 (6・18) が x_i の正確な2次のゆらぎを与えることを示している．しかし，もっと高次のゆらぎに対しては，エントロピーの展開式 (6・15) の高次の項を考慮しなければならない．

ゆらぎの理論に関しては，本章ではこの程度にとどめ，もっと詳しいことについては，文献 2, 26, 32, 33 にゆずる．ゆらぎの問題には以後も何度か立ち戻ることがあろう．というのは，この問題は不可逆過程と密接に関係しているからである．

古典統計力学の基本的な概念について少し触れてこの章を終ることにする．

古典統計力学は，十分に高温で量子効果が無視できる場合にのみ適用できる．それ以外

の場合には，誤った結果を与える．たとえば，古典統計から導かれる等分配則は，低温では成り立たない．また，古典統計力学はその適用可能な範囲でも，すでに1節で論じたように，いくつかの法則を量子力学から借りてきている．たとえば，位相空間 h^{3N} の最小の単位セル h^{3N} の存在の仮定，および，粒子の置換によって生じる状態はすべて同一であることからくる因子 $1/N!$ は，古典統計力学の外から導入されたものである．これらは量子力学ではきわめて自然に入ってくる．その基本原理については，II章で論ずる．

II 量子系の平衡統計熱力学

後で必要とする範囲で，平衡にある量子系の統計力学の基本事項について述べる（文献1-4参照）.

7. 統計演算子

7・1 純粋集団

前章では，系の状態が $6N$ 次元の位相空間の点 (p, q) で表わされ，状態の時間発展がハミルトンの方程式（1・1）で表わされる古典統計力学を考察した. 力学変数，たとえば，エネルギー（1・2）や，全運動量は座標 q と運動量 p の関数，すなわち，力学系の状態関数である.

量子統計力学は量子力学の基本的な概念から出発する. 量子力学系では古典力学とはまったく異なり，力学系の状態は波動関数 $\Psi(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N, t)$ ［あるいは，簡単に $\Psi(x, t)$ と記す］で表わされる. この波動関数は，時間と粒子座標 $\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N$, あるいは，別の同時に観測可能な量に依存する.

状態の時間発展はシュレーディンガー方程式

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=H\Psi \tag{7・1}$$

によって決定される. ここで，H は波動関数 Ψ に作用する自己共役演算子，$\hbar$ はプランクの定数である.

たとえば質量が m で内部自由度をもたない N 個の同種粒子がポテンシャル $\phi(|\boldsymbol{x}|)$ で表わされる相互作用をもっている場合，この力学系に対するシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{1\leq j\leq N}\nabla_j{}^2+\frac{1}{2}\sum_{j\neq k}\phi(|\boldsymbol{x}_j-\boldsymbol{x}_k|)\right\}\Psi \tag{7・2}$$

によって与えられる．ここで

$$\nabla_j^2 = \sum_{1\le\alpha\le3} \frac{\partial^2}{\partial(x_j^\alpha)^2}$$

はラプラシアンである．

初期時刻 $t=0$ で Ψ が既知なら，シュレーディンガー方程式は任意の時刻 t における Ψ を完全に決める．たとえば，H があらわに時間に依存しない孤立系に対しては，

$$\Psi(t) = \mathrm{e}^{Ht/i\hbar}\Psi(0) \tag{7・3}$$

がシュレーディンガー方程式の形式的な解である．

量子力学の力学変数は力学系の状態関数ではなく，波動関数の空間に作用する線形の自己共役演算子である．それらのスペクトルは観測可能な物理量を決める．したがって，系の状態，すなわち，Ψ を指定することは，力学変数の正確な値を与えたことにはならない．波動関数 Ψ は，ただ任意の力学変数の演算子 A の状態 Ψ に関する平均値を計算することを可能ならしめるだけである．すなわち

$$\bar{A} = (\Psi^*, A\Psi). \tag{7・4}$$

ここで，波動関数は1に規格化されている：

$$(\Psi^*, \Psi) = 1. \tag{7・5}$$

ただし，括弧はヒルベルト空間での関数のスカラー積を意味する．すなわち

$$(\Psi^*, \Phi) = \int \Psi^*(x)\Phi(x)\mathrm{d}x. \tag{7・6}$$

x は座標 $\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \cdots, \boldsymbol{x}_N$ の全体を表わす．

関数 $\Psi(x)$ は，一般に時間 t にも依存するので，$\Psi(x, t)$ と書くべきであるが，以下，変数 t を省略する．もし状態がスピン変数 $\sigma_1, \cdots, \sigma_N$ にもよるならば，(7・6) では積分の他にスピン変数に関する和をとらねばならない．

式(7・4) は，任意の観測可能な物理量の確率的予測を与えるだけである．ただ，Ψ が演算子 A の固有関数となる特殊な場合にのみ，式 (7・4) は状態 Ψ における A の正確な値を与える．

この波動関数によって表わされる状態は**純粋状態**とよばれる．純粋状態に対応する統計集団を**純粋集団**とよぶ．すなわち，いま考えている系の，“コピー”を多数想定し，それらは互いに独立であるとする．この統計集団についての平均は (7・4) で与えられる．純粋状態は一般に単に一つの量子力学状態とよばれる．これは量子力学系に関する可能な限りの最大の情報に相当する．観測の理論に関する若干の問題[2,5~9]を除いて，量子力学はすべて純粋集団の適用に基礎をおいている．

純粋集団での力学量の平均値の表式は，射影演算子を使って表わすのが便利である．

線形演算子 A を行列要素を用い，x 表示で次のように表わす：

$$A\Psi(x)=\int A(x,\ x')\Psi(x')\mathrm{d}x'. \tag{7・7}$$

(7・7) を (7・4) に代入すると，

$$\bar{A}=\int A(x,\ x')\mathcal{P}(x',\ x)\mathrm{d}x\mathrm{d}x'=\mathrm{tr}(A\mathcal{P}) \tag{7・8}$$

が得られる．ここで

$$\mathcal{P}(x,\ x')=\Psi(x)\Psi^*(x') \tag{7・8 a}$$

は，**射影演算子**とよばれ，上述の純粋集団を表わす．

射影演算子という名称は，演算子 $\mathcal{P}$ が任意関数 φ に作用して，その関数 φ をヒルベルト空間で Ψ の方向に射影することに由来する．実際，

$$\mathcal{P}\varphi=\int \mathcal{P}(x,\ x')\varphi(x')\mathrm{d}x'=(\Psi^*,\ \varphi)\Psi(x). \tag{7・9}$$

ただし，関数 Ψ は，規格化されていると仮定する．

(7・8a) から導かれる通り，射影演算子はエルミートである：

$$\mathcal{P}^*(x,\ x')=\mathcal{P}(x',\ x).$$

さらに，それは，(7・9) から導かれる次の性質をもっている：

$$\mathcal{P}^2=\mathcal{P}. \tag{7・10}$$

一度射影演算子が作用すると，それに続いて同一方向に何度射影しても同じことであるから，(7・10) の性質は自明である．

さらにまた，

$$\mathrm{tr}\,\mathcal{P}=1 \tag{7・11}$$

が常に成り立つ*．これは，(7・8) で，A として恒等演算子を入れるか，あるいは (7・8 a) で規格化 (7・5) を考慮すれば得られる．

射影演算子の固有値は，そのうち1個だけ1になり，それ以外はすべて0であることを証明しよう．

エルミート演算子 $\mathcal{P}$ は，常に対角形にできる．その固有値は方程式 (7・10) を満たすので，0あるいは1である．しかし，規格化条件 (7・11) により，射影演算子の固有値で1になるのは1個だけである．したがって，射影演算子の固有値は，ただ一つの1を除いてすべて0である．

---

* tr は行列の対角和の意味である．すなわち，$\mathrm{tr}\,A=\sum_i A_{ii}$

条件（7・10）は，エルミート性の条件とともに，射影演算子の定義とみなせる．したがって，純粋状態の定義ともみなせる．

波動関数 $\Psi_1(x, t)$ がわかれば，時間 t で状態 $\Psi_1(x, t)$ から任意の他の状態 $\Psi_2(x, t)$ への遷移確率が計算できる．すなわち

$$W_{12}(t)=|(\Psi_2{}^*(t), \Psi_1(t))|^2.$$

射影演算子を用いれば，これは

$$W_{12}(t)=\int \mathcal{P}_1(x, x', t)\mathcal{P}_2(x', x, t)\mathrm{d}x\,\mathrm{d}x'=\mathrm{tr}[\mathcal{P}_1(t)\mathcal{P}_2(t)]$$

と書き換えられる．ここに，

$$\mathcal{P}_\alpha(x, x', t)=\Psi_\alpha(x, t)\Psi_\alpha{}^*(x', t) \qquad (\alpha=1, 2)$$

は，状態 Ψ_1，あるいは，Ψ_2 に対応する射影演算子である．

純粋集団では，情報エントロピー（4・1）には射影演算子の対数の平均に負符号をつけたものが対応するが，それは0になる：

$$-\langle \ln \mathcal{P}\rangle=-\mathrm{tr}(\mathcal{P}\ln \mathcal{P})=0.$$

実際に，$\mathcal{P}$ を対角化すると $\mathcal{P}_{nn}$ が0または1で，$x=0$ のとき $x\ln x$ は0としてよいから，積 $\mathcal{P}_{nn}\ln \mathcal{P}_{nn}$ は0になる．このように純粋集団に対して情報の不確定度は0である．すなわち，この情報は量子力学系に関する可能な限り最大の，すなわち，完全な情報に対応する．

量子統計力学はすでに確率の概念を含んでいるので，ある意味では古典統計力学よりも簡単である．しかし，われわれが取り扱おうとするような多粒子系に関しては，一般的にいって，完全な情報を得ることは不可能であるから，量子力学的な純粋集団は，量子統計力学としては適当でない．

7・2　混合集団と統計演算子

量子統計力学では，上に述べた"純粋"な集団ではなく，もっと一般的な形の統計集団，すなわち，混合集団を用いる．それは対象とする系に関するデータが一般に不十分であることに基づく（文献 1-10 参照）．

与えられた系のコピーの多数の集まりを考える．これらは互いに相互作用をもたず，そのおのおのは，独立にさまざまな量子状態をとる．

このような混合集団では，さまざまな物理的状態 $\Psi_1, \Psi_2, \cdots$ に系が見いだされる確率 w_1，w_2，… だけが定義されている．演算子 A で表わされる任意の物理量の平均値は，この混

合状態では

$$\langle A\rangle=\sum_k w_k(\Psi_k{}^*,\ A\Psi_k) \tag{7・12}$$

によって定義される．ただし，

$$\sum_k w_k=1,\qquad w_k\geq 0. \tag{7・12 a}$$

ここで，$(\Psi_k{}^*,\ A\Psi_k)$ は，状態 Ψ_k における演算子 A の量子力学的平均値である．付加条件 (7・12 a) は，すべての量子状態の全確率が 1 であること，および，確率は負の値をとらないことを示している．

純粋集団は，混合集団の中で確率 w_k がどれか一つだけ 1 で，残りはすべて 0 であるような特殊な場合である．そのとき，(7・12) は (7・4) になる．

混合集団では，純粋集団とは異なって，さまざまな量子状態は互いに干渉しない．なぜなら，混合集団の平均値 (7・12) の定義では，波動関数ではなく，平均値が結合されているからである．もし系がいろんな状態 Ψ_k の 1 次結合の波動関数で表わされているならば，平均値の式 (7・4) には，異なる量子状態間の干渉項が存在することになるが，(7・12) では，そのようなものは存在しない．

混合集団を研究するには，von Neumann[2,3] が一般的に提案し，また，特殊な場合について Landau[11] が導入した統計演算子を導入するのが便利である．線形演算子 A を x 表示 (7・7) の行列で書く．(7・7) を (7・12) に代入すると，

$$\langle A\rangle=\int A(x,\ x')\rho(x',\ x)\mathrm{d}x\,\mathrm{d}x' \tag{7・13}$$

あるいは，

$$\langle A\rangle=\mathrm{tr}(A\rho) \tag{7・14}$$

が得られる．ここで

$$\rho(x,\ x')=\sum_k w_k\Psi_k(x)\Psi_k{}^*(x') \tag{7・15}$$

は x 表示の行列の統計演算子，すなわち，密度行列である．統計演算子 (7・15) は，$2N$ 個の変数 $\boldsymbol{x}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{x}_N;\ \boldsymbol{x}_1',\ \cdots,\ \boldsymbol{x}_N'$ に依存する．すなわち，それは，$2N$ 個の座標と運動量；$\boldsymbol{q}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{q}_N;\ \boldsymbol{p}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{p}_N$ に依存する古典統計力学での分布関数の場合と同じ数の変数に依存する．

統計演算子 ρ は次の規格化の条件を満たしている：

$$\mathrm{tr}\,\rho=1. \tag{7・16}$$

なぜなら，

$$\mathrm{tr}\,\rho=\int\rho(x,\ x)\mathrm{d}x=\sum_k w_k(\Psi_k{}^*,\ \Psi_k)$$

であり，波動関数と確率 w_k の規格化条件より

$$(\Psi_k{}^*,\ \Psi_k)=1,\qquad \sum_k w_k=1$$

が成り立っているからである．

(7・14) の A のかわりに，恒等演算子を代入すれば，そこからも，(7・16) の規格化条件が導かれる．この規格化条件は，分布関数の規格化条件 (1・5 a) の量子論的書き換えである．

式 (7・14) は，その行列の対角和が演算子のユニタリー変換に関して不変なので便利である．そのため，式 (7・14) は演算子 A と ρ の表示に依存せず，演算子の x 表示だけでなく任意の表示で成り立つ．実際の問題を解く場合には，他のもっと便利な演算子の表示が用いられる．

たとえば，離散的な n 表示では，

$$\langle A\rangle=\sum_{m,n}A_{mn}\,\rho_{nm}.$$

ここで，A_{mn} は n 表示の演算子の行列要素で，ρ_{nm} は n 表示の密度行列である．

統計演算子 (7・15) は，エルミートである：

$$\rho^*(x,\ x')=\rho(x',\ x). \tag{7・17}$$

これは，(7・15) から，ただちに得られる．

射影演算子 (7・8 a) を使うと，統計演算子 (7・15) は

$$\rho=\sum_k w_k\mathcal{P}_{\Psi_k},\qquad \sum_k w_k=1,\qquad w_k\geq 0 \tag{7・18}$$

で表わされる．ここで，$\mathcal{P}_{\Psi_k}$ は，状態 Ψ_k に対する射影演算子である．確率 w_k が一つだけ 1 で，残りはすべて 0 になる特殊な場合には，統計演算子 (7・18) は射影演算子 (7・8 a) と一致する．

統計演算子は正値，つまり負の固有値をもたないことを証明しよう．この性質は (7・18) から導かれる．すなわち，正値行列の和は正値であり，すでに論じたように，射影演算子も正値である．固有値 ρ が正であることを直接証明するのも容易である．

ρ はエルミートなので，その固有値が正という条件は，

$$\langle A^2\rangle=\mathrm{tr}(\rho A^2)\geq 0 \tag{7・19}$$

と書ける．ここで，A^2 は任意のエルミート演算子である．ρ はエルミートなので，これを対角化すると，(7・19) は

$$\sum_{n,k}\rho_{nn}A_{nk}A_{kn}=\sum_{n,k}\rho_{nn}|A_{nk}|^2\geq 0$$

の形に書き換えられる．このことから $\rho_{nn}\geq 0$ が導かれる．次式より（7・15）の統計演算子に対しては，（7・19）の性質が満たされている：

$$\langle A^2\rangle=\sum_k w_k(A^2)_{kk}=\sum_{k,m}w_kA_{km}A_{mk}=\sum_{k,m}w_k|A_{km}|^2\geq 0 \qquad (7\cdot 19\text{ a})$$

したがって，統計演算子は正値である．

（7・16）の規格化条件を満たす任意の正値エルミート演算子が（7・18）の形で表わせることは容易に確かめられる．そのためにはそのエルミート演算子を対角化し，行列の対角要素のうち1個を除いてすべて0になるような行列の和として表わさなければならない．この演算子の正の固有値が w_k の役割を果たし，その和は規格化のために1になる．ここにでてくるそれぞれの行列が射影行列である．

統計演算子の行列要素がすべて有界であることを証明しよう．統計演算子の2乗の対角和は，

$$\mathrm{tr}\,\rho^2=\sum_{m,n}|\rho_{mn}|^2.$$

対角型の表示で統計演算子の固有値 ρ_{nn} が正であるため，上の値は1より小さい．というのは，まず

$$\sum_n \rho^2{}_{nn}\leq\Big(\sum_n\rho_{nn}\Big)^2=1$$

であり，対角和は表示によらないことに注意すると，

$$\mathrm{tr}\,\rho^2=\sum_{m,n}|\rho_{mn}|^2\leq 1$$

が得られる．この不等式は，統計演算子の行列要素はすべて有界であることを示している．

8. リウヴィルの量子方程式

8・1 量子的な場合のリウヴィル方程式

ハミルトニアン H をもつ系の集団の統計演算子の時間発展を考察しよう．H は時間 t によってもよい．時刻 t における統計演算子は（7・15）の形をとるが，ここでは Ψ_k は時間に依存している：

$$\rho(x,x',t)=\sum_k w_k\Psi_k(x,t)\Psi_k{}^*(x',t). \qquad (8\cdot 1)$$

ここで，w_k は $t=0$ のときの確率分布に対応するので，t にはよらない．関数 $\Psi_k(x,t)$ は，

初期条件

$$\Psi_k(x,\ t)|_{t=0}=\Psi_k(x)$$

を満たすシュレーディンガー方程式の解である．ここで，$\Psi_k(x)$ は $t=0$ における統計演算子を決める波動関数の一組である：

$$\rho(x,\ x')\sum_k w_k\Psi_k(x)\Psi_k{}^*(x').$$

この初期条件のために，シュレーディンガー方程式の非定常解は量子数 k に依存する．

初期時刻に力学系の集団のうち，w_k の割合に相当する部分が状態 $\Psi_k(x,\ 0)$ にあれば，時刻 t にはそれと同じ割合の系が状態 $\Psi_k(x,\ t)$ にある．

状態 $\Psi_k(x,\ t)$ の時間変化はシュレーディンガー方程式（7・1）によって決定される：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_k(x,\ t)}{\partial t}=H\Psi_k(x,\ t). \tag{8・2}$$

これは（7・7）を考慮して行列の形に書き換えられる：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_k(x,\ t)}{\partial t}=\int H(x,\ x')\Psi_k(x',\ t)\,\mathrm{d}x'. \tag{8・3}$$

したがって，（8・1）の統計演算子は，次の方程式を満たす：

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial\rho(x,\ x',\ t)}{\partial t}&=\int\sum_k(H(x,\ x'')w_k\Psi_k(x'',\ t)\Psi_k{}^*(x',\ t)\\&\qquad-w_k\Psi_k(x,\ t)\Psi_k{}^*(x'',\ t)H(x'',\ x'))\mathrm{d}x''\\&=\int(H(x,\ x'')\rho(x'',\ x',\ t)-\rho(x,\ x'',\ t)H(x'',\ x'))\mathrm{d}x''.\end{aligned} \tag{8・4}$$

ここで，ハミルトニアンのエルミート性

$$H^*(x,\ x')=H(x',\ x) \tag{8・5}$$

を用いた．

このようにして統計演算子の運動方程式，すなわち，リウヴィルの量子方程式が（8・4）のように行列形式で得られた．この式は，次のように演算子形式で書くと便利である：

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=[H,\ \rho]. \tag{8・6}$$

ここで

$$\frac{1}{i\hbar}[H,\ \rho]=\frac{1}{i\hbar}(H\rho-\rho H) \tag{8・7}$$

は，量子的なポアソン括弧である．

リウヴィルの量子方程式（8・6）は，（2・11）の分布関数 $f(p,\ q,\ t)$ に対するリウヴィルの古典方程式に類似している．古典的なポアソン括弧（2・10）のかわりに，量子的な

ポアソン括弧（8・7）を含んでいる．しかし，これらの間には重要な差違がある．つまり，統計演算子 $\rho(x, x', t)$ は，粒子 $\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N$ と $\boldsymbol{x}_1', \cdots, \boldsymbol{x}_N'$ の座標に依存する複素関数であるのに対し，$f(p, q, t)$ は，全座標と全運動量に依存する実関数である．Wigner[12] によって示されたように，座標と運動量の混合表示 $\rho(x, p, t)$ の統計演算子と，古典的な分布関数の間には，もっと密接な類似性がある（14節参照）．

統計平衡の場合，明らかに ρ と H は時間に依存せず，リウヴィルの量子方程式は

$$[H, \rho]=0 \tag{8・8}$$

の形をとる．つまり，この場合統計演算子 ρ はハミルトニアンと可換であるから，それは運動の積分である．古典統計力学においては，（2・13）からわかるように，平衡分布関数は運動の積分でもある．

演算子 ρ と H が可換であり，しかもエルミートであるので，それらは共通の固有関数をもっている．したがって，統計平衡の場合の統計演算子は，

$$\rho(x, x')=\sum_k w_k \Psi_k(x)\Psi_k{}^*(x') \tag{8・9}$$

の形で表わされる．ここで，$\Psi_k(x)$ はハミルトニアン H の固有関数である：

$$H\Psi_k=E_k\Psi_k. \tag{8・10}$$

量子力学では，すべての固有関数が体系の波動関数として許されるわけではなく，固有関数のうち必要な対称性を満たすもののみが許される．

0 または $\hbar$ の整数倍のスピンをもつ粒子系では，粒子の座標とスピンの同時交換に関して対称的な波動関数だけが許される．この場合，粒子は**ボーズ統計**にしたがうという．

$\hbar$ を単位として半整数スピンをもつ粒子系では，波動関数の座標とスピンの交換に対して反対称な波動関数のみが許される．この場合，粒子は**フェルミ統計**にしたがうという．

統計演算子の式（8・9）の和は，系のすべての状態についてではなく，許される量子状態についてのみ行なわれる．

初期時刻で統計演算子が与えられると，任意の時刻の統計演算子はリウヴィル方程式（8・6）から決定される．

$t=0$ で統計演算子 $\rho(0)$ が与えられたとすると，時刻 t の統計演算子は，ハミルトニアンが t に依存しないならば

$$\rho(t)=\mathrm{e}^{-iHt/\hbar}\rho(0)\mathrm{e}^{iHt/\hbar} \tag{8・11}$$

となる．実際，（8・11）を時間で微分すれば，$\rho(t)$ がリウヴィルの方程式（8・6）を満たすことが確かめられる．$\rho(t)$ は初期条件

$$\rho(t)|_{t=0}=\rho(0) \tag{8・11 a}$$

を満たす．式（8・11）はリウヴィルの式（8・6）の形式的な積分であり，古典統計力学の式（2・17）と類似している．このようなリウヴィル方程式の形式的な積分の方法は，これからもしばしば利用される．

ハミルトニアンがあらわに時間に依存するならば，リウヴィル方程式は発展演算子 $U(t, 0)$ を使って形式的に積分できる．発展演算子は，方程式

$$i\hbar\frac{\partial U(t,0)}{\partial t}=H_tU(t,0) \qquad \text{ただし} \qquad U^{+}(t_1,t_2)=U^{-1}(t_1,t_2) \tag{8・12}$$

と初期条件

$$U(0,0)=1 \tag{8・12 a}$$

を満たすユニタリー演算子である．

時刻 t における統計演算子は次のように表わせる：

$$\rho(t)=U(t,0)\rho(0)U^{-1}(t,0). \tag{8・13}$$

$\rho(t)$ は実際にリウヴィル方程式

$$\frac{\partial\rho(t)}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}[H_t,\rho(t)] \tag{8・14}$$

と初期条件（8・11 a）を満たす．

8・2　統計演算子に対するシュレーディンガー表示とハイゼンベルク表示

これまで，統計演算子 ρ は時間に依存するが，力学変数は（座標と運動量を通しては）時間に依存しないとする表示を用いてきた．力学変数が時間的に変わるのは外部場の変化によるだけである．これは量子力学のシュレーディンガー表示に対応する．

ハイゼンベルク表示を使う方が便利な場合もある．この表示では ρ は時間によらず，力学変数が外部場を通して時間に依存する以外に，座標と運動量を通して時間に依存する．

任意の力学変数の平均値は次式で与えられる：

$$\langle A\rangle=\mathrm{tr}(\rho(t)A). \tag{8・15}$$

これに（8・11）［あるいは（8・13）］の $\rho(t)$ を代入し，トレース記号（tr）の中では演算子を循環置換しても値が不変であることを用いれば，

$$\langle A\rangle=\mathrm{tr}(\rho(0)A(t)) \tag{8・16}$$

が得られる．ここで

$$A(t)=\mathrm{e}^{iHt/\hbar}A\mathrm{e}^{-iHt/\hbar} \tag{8・17}$$

または，

$$A(t)=U^{-1}(t,\,0)AU(t,\,0) \tag{8・17 a}$$

は**ハイゼンベルク表示**での演算子 A であり，$U(t,\,0)$ は（8・12）の発展演算子である．（8・15）は**シュレーディンガー表示**に対応し，（8・17）と（8・17 a）は演算子 A の**ハイゼンベルク表示**に対応する．

一般の場合に，ハイゼンベルク表示の力学変数に対する時間微分の表式を求めよう．

（8・15）を時間で微分すれば，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle=\mathrm{tr}\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}A+\rho\frac{\partial A}{\partial t}\right)$$

が得られるが，これにリウヴィルの式（8・6）の $\partial\rho/\partial t$ を代入すると

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle=\mathrm{tr}\left\{\left(\frac{\partial A}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[A,\,H]\right)\rho\right\}$$

または

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle=\mathrm{tr}\left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}\rho\right)=\left\langle\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}\right\rangle \tag{8・18}$$

が得られる．ここで

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial A}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[A,\,H] \tag{8・19}$$

は，力学変数 A の時間微分である．

力学変数 A があらわに時間に依存しないならば，時間微分は

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}[A,\,H] \tag{8・20}$$

となる．以後この力学変数の運動方程式は広く利用される．

8・3 エントロピー演算子

量子統計力学では，古典統計力学の位相関数（2・22），すなわち，分布関数の対数に負符号をつけたものに対応するエントロピー演算子

$$\eta=-\ln\rho \tag{8・21}$$

を導入することができる．

すでに確かめたように，統計演算子 ρ はエルミートで，かつ正値である．したがって，その対数もエルミートである．しかもエントロピー演算子 η は正値である．実際，w_1, w_2, … が演算子 ρ の固有値で $0\leq w_k\leq 1$ であれば，$-\ln w_1$, $-\ln w_2$ は η の固有値である．なぜなら，演算子の関数の固有値は，固有値の関数に等しいからである．

不等式 $w_k\leq 1$ から $-\ln w_k\geq 0$ となり，η の固有値は正である．$\sum w_k\ln w_k$ は常に有界

であるが，η の固有値は必ずしも有界ではない．

エントロピー演算子 η は加法性をもっている．すなわち，演算子 ρ が演算子 ρ_1 と ρ_2 の直積*

$$\rho=\rho_1\otimes\rho_2 \tag{8・22}$$

であれば，

$$\eta=\eta_1+\eta_2 \tag{8・23}$$

となる．ここで，$\eta=-\ln\rho$，$\eta_1=-\ln\rho_1$，$\eta_2=-\ln\rho_2$ である．

エントロピー演算子 η は，ρ と同様リウヴィル方程式を満たす：

$$i\hbar\frac{\partial\eta}{\partial t}=[H,\eta]. \tag{8・24}$$

このことは容易に証明できる．たとえば，ρ が式（8・6）を満たすなら，ポアソン括弧が

$$[H,\rho\rho]=[H,\rho]\rho+\rho[H,\rho]$$

という性質をもつので，ρ^2 は方程式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho\rho=[H,\rho\rho] \tag{8・25}$$

を満たす†．H と η はエルミートの加法的演算子なので，式（8・24）はときどき非常に便利に用いられる．

8・4　エントロピー

統計演算子の対数の平均値に負符号をつけた量，すなわち，エントロピー演算子の平均値は**ギブスのエントロピー**とよばれる：

$$S=\langle\eta\rangle=-\langle\ln\rho\rangle=-\mathrm{tr}(\rho\ln\rho). \tag{8・26}$$

これは古典統計力学のエントロピーのギブスの定義（2・24）に対応し，それを量子的に一般化したものである．

7・2項で考察した統計演算子の性質から，エントロピー（8・26）は正の値であることが導かれる．対角表示では，それは

$$S=-\sum_n\rho_{nn}\ln\rho_{nn}\geq 0 \tag{8・27}$$

の形で表わされる．（7・19）により，統計演算子の固有値は負にならず，$\rho_{nn}\geq 0$ であるからである．

---

* 行列 $A\equiv(a_{ik})$ と行列 $B\equiv(b_{i'k'})$ の直積 $A\otimes B$ とは，行列 $A\otimes B=(c_{jl})=(a_{ik}b_{i'k'})$（ただし $ii'=j$，$kk'=l$）のことである．

† （訳註）したがって，ρ のべき級数について同様のことが示される．

しかし，統計演算子が純粋状態を表わす特殊な場合は $S=0$ となる．

エントロピー（8・26）は加法性をもっている．ρ が統計的に独立な集団で，ρ_1 と ρ_2 の直積であれば，

$$S=S_1+S_2. \tag{8・28}$$

ここで，$S=-\langle\ln\rho\rangle$，$S_1=-\langle\ln\rho_1\rangle$，$S_2=-\langle\ln\rho_2\rangle$ である．

孤立系の公式（8・26）を使って定義された孤立系のエントロピーは，時間に依存しない．

時刻 t における統計演算子はユニタリー変換（8・13）によって，$t=0$ での統計演算子と次のように関係づけられる：

$$\rho(t)=U(t,0)\rho(0)U^{-1}(t,0). \tag{8・29}$$

特に，ハミルトニアンが時間に依存しないなら，$U(t,0)=\mathrm{e}^{-iHt/\hbar}$ である．

このとき，エントロピーは次のように書ける：

$$\begin{aligned}S(t)&=-\mathrm{tr}\{U(t,0)\rho(0)U^{-1}(t,0)\ln[U(t,0)\rho(0)U^{-1}(t,0)]\}\\&=-\mathrm{tr}\{U(t,0)\rho(0)U^{-1}(t,0)U(t,0)\ln[\rho(0)]U^{-1}(t,0)\}.\end{aligned}$$

ただし，次の関係を用いた：

$$\ln[U(t,0)\rho(0)U^{-1}(t,0)]=U(t,0)\ln[\rho(0)]U^{-1}(t,0).$$

これが，演算子の任意の関数に対して成り立つことは，その関数をテーラー級数に展開して容易に証明される．さらに，

$$U(t,0)U^{-1}(t,0)=1$$

と，トレース記号の中では演算子を循環的に入れ換えても値が不変であることを考慮すると，次式が得られる：

$$S(t)=-\mathrm{tr}[\rho(0)\ln\rho(0)]=S(0). \tag{8・30}$$

一方，熱力学でよく知られているように，孤立系のエントロピーは増大する．したがって，非平衡過程に対しては，熱力学エントロピーとして用いられるべきものは（8・26）ではない．これに対する答としては，ρ そのもののかわりに量子力学状態の小さい領域 $\Delta\Gamma$ に関して平均された粗視的統計演算子

$$\tilde{\rho}=\frac{1}{\Delta\Gamma}\mathrm{tr}_{\Delta\Gamma}\,\rho \tag{8・31}$$

を用いることが提案されている*．統計演算子を粗視化する操作（8・31）は，古典統計力学において分布関数を粗視化する操作（2・30）と類似している．（8・31）のように粗視化した統計演算子について定義されたエントロピー

$$S_t = -\mathrm{tr}[\tilde{\rho}(t)\ln\tilde{\rho}(t)] \tag{8・32}$$

は増大しうることが次のようにして示される．

$t=0$ で，状態が粗視的統計演算子

$$\rho(0) = \tilde{\rho}(0)$$

によって表わされるとすると，対応するエントロピーは

$$S_0 = -\mathrm{tr}[\tilde{\rho}(0)\ln\tilde{\rho}(0)] \tag{8・33}$$

である．時刻 t で粗視的統計演算子を使って計算されたエントロピーは（8・32）で与えられ，したがって

$$\begin{aligned} S_t - S_0 &= -\mathrm{tr}[\tilde{\rho}(t)\ln\tilde{\rho}(t)] + \mathrm{tr}[\tilde{\rho}(0)\ln\tilde{\rho}(0)] \\ &= -\mathrm{tr}[\rho(t)\ln\tilde{\rho}(t)] + \mathrm{tr}[\rho(t)\ln\rho(t)] \end{aligned} \tag{8・34}$$

となる［(2・31 a）参照］．なぜなら，リウヴィルの定理にしたがって

$$\mathrm{tr}[\rho(t)\ln\rho(t)] = \mathrm{tr}[\rho(0)\ln\rho(0)]$$

だからである．

任意の二つの統計演算子に対して，不等式

$$\mathrm{tr}(\rho\ln\rho) \geq \mathrm{tr}(\rho\ln\rho_1) \tag{8・35}$$

が成り立つ．等号が成り立つのは，$\rho=\rho_1$ のときである．不等式（8・35）は恒等不等式

$$\ln x \geq 1 - \frac{1}{x}, \qquad x > 0 \tag{8・36}$$

から導かれる．ここで，等号が成り立つのは $x=1$ のときのみである．

（8・36）に $x=\rho\rho_1^{-1}$（ρ と ρ_1 は正値演算子）を代入し，ρ に関して不等式の平均値を求めると，

$$\mathrm{tr}[\rho\ln(\rho\rho_1^{-1})] \geq \mathrm{tr}[\rho(1-\rho_1\rho^{-1})] = 0 \tag{8・37}$$

が得られる．つまり，二つの演算子は規格化され，トレース記号内の演算子は循環置換が可能だからである．不等式（8・37）は，（8・35）と一致することがこれで証明された．

$\rho=\rho(t)$，$\rho_1=\tilde{\rho}(t)$ とおくと，（8・34），（8・35）から，

$$S_t \geq S_0$$

が導かれる．

（前ページより）

*（訳註）もっと正確に定義するには，ρ を対角化した表示で，その対角成分を $\{\rho_1^{(1)}, \cdots, \rho_{\nu_1}^{(1)}, \rho_1^{(2)}, \cdots, \rho_{\nu_2}^{(2)}, \cdots\}$ とするとき，$\tilde{\rho}$ の対角成分を $\{\tilde{\rho}_1^{(1)}, \cdots, \tilde{\rho}_{\nu_1}^{(1)}, \tilde{\rho}_1^{(2)}, \cdots, \tilde{\rho}_{\nu_2}^{(2)}, \cdots\}$ とすればよい．ただし，$\tilde{\rho}_1^{(j)} = \tilde{\rho}_2^{(j)} = \cdots = \tilde{\rho}_{\nu_j}^{(j)} = \frac{1}{\nu_j}\sum_{k=1}^{\nu_j}\rho_k^{(j)}$．これは各セルの平均値である．

$\rho(t)$ が統計平衡状態でないとすると，一般に

$$\tilde{\rho}(t) \neq \rho(t) \tag{8・38}$$

かつ

$$S_1 > S_0 \tag{8・39}$$

である．すなわち，エントロピー S_t は増大する．

量子統計力学では，古典的な場合と同様，状態に関してだけでなく，時間に関しても統計演算子を粗視化することができる：

$$\overline{\rho(t)} = \frac{1}{T}\int_0^T \rho(t+t_1)\mathrm{d}t_1 \tag{8・40}$$

または，

$$\overline{\rho(t)} = \varepsilon\int_{-\infty}^0 \mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\rho(t+t_1)\mathrm{d}t_1. \tag{8・41}$$

これは，古典統計力学での分布関数（2・35），（2・36）と類似している．

最も便利なのは（8・41）の形に粗視化する方法である．この場合，熱力学的極限操作 $V\to\infty$（V/N=一定）の後に極限移行 $\varepsilon\to 0$ を行なうものとする．なぜなら，すでに2節の終りで論じたように，この方法は形式的な散乱の理論で，シュレーディンガー方程式の遅延解を選ぶために因果律の条件をつけることに対応するからである（付録Ⅰ-Ⅲ参照）．

統計演算子の粗視化に関してこれまで述べてきた範囲では，非平衡状態のエントロピーを定義する問題は未解決である．非平衡状態のエントロピーの概念については，Ⅳ章で考える．

9. 量子的な場合のギブスの統計集団

3節で述べたギブスの統計集団理論の基本概念は，そのまま直接量子統計力学に移しかえることができる[1-3]．

統計平衡の状態では，統計演算子はリウヴィルの量子方程式（8・6）の加法的運動積分にのみ依存する．このような運動積分としては，ハミルトニアン演算子 H（時間に依存しない）によって表わされる全エネルギー，全運動量 $\boldsymbol{P}$ と全角運動量 $\boldsymbol{M}$ がよく知られている．これらの量はすべて量子力学的意味の力学変数である．すなわち，波動関数空間に作用するエルミート演算子である．

したがって，ギブス集団の基本概念と一致して，ρ は $H, \boldsymbol{P}, \boldsymbol{M}$ の関数である：

$$\rho = \rho(H, \boldsymbol{P}, \boldsymbol{M}). \tag{9・1}$$

集団の構成粒子数 N が与えられていないならば，N は第4の運動積分とみなさねばならない：

$$[N, H]=0.$$

ここで，N は正整数 0, 1, 2, … の演算子である．そのとき，

$$\rho=\rho(H, N, \boldsymbol{P}, \boldsymbol{M}). \tag{9·2}$$

さらに，動かない容器の中にある系を考えるならば，$\boldsymbol{P}=\boldsymbol{M}=0$ であるから，これらの運動の積分は考慮する必要がない．したがって，粒子数が与えられている系では，

$$\rho=\rho(H) \tag{9·3}$$

であり，粒子数が与えられていない系では，

$$\rho=\rho(H, N) \tag{9·4}$$

である．

統計演算子は，集団の中で系を指定する他の物理量，たとえば，(9·3) の場合は体積 V と粒子数 N，(9·4) の場合は体積 V というパラメタにも依存する．

9·1　ギブスのミクロカノニカル分布

量子統計力学のミクロカノニカル分布も，古典的な場合と同様に正確に導くことができる (3·1 項参照)．このために，体積 V も全粒子数 N も一定で，$\Delta E \ll E$ までの正確さで，等しいエネルギーをもつエネルギー的に隔離された閉じた系の集団を考えよう．これらの系に対して，E, $E+\Delta E$ 間の層の量子力学状態はすべて等確率に出現すると仮定する：

$$w(E_k)=\begin{cases} \Omega^{-1}(E, N, V) & (E \leq E_k \leq E+\Delta E), \\ 0 & (E_k<E,\ E_k>E+\Delta E). \end{cases} \tag{9·5}$$

このとき，この分布は**ミクロカノニカル分布**とよばれ，これに対応する集団が量子統計の**ミクロカノニカル集団**とよばれる．

ミクロカノニカル分布 (9·5) は，古典統計力学の分布 (8·3) を量子的に一般化したものである．それらの間の相違は，統計的重率 $\Omega(E, N, V)$ が単に位相体積 (3·3a) に等しいのではなく，それが粒子数 N，体積 V の系の E, $E+\Delta E$ 間の層の量子力学状態の数に等しいことである．このことは，確率 $w(E_k)$ が1に規格化されることから導かれる：

$$\sum_k w(E_k)=1. \tag{9·6}$$

ΔE はI章と同様，小さい量ではあるが，有限である．なぜなら，量子力学では，時間とエネルギーとの不確定性の関係と関連して，エネルギーを正確に決定するのに無限の観

測時間を要するからである．ΔE としては，たとえば，系のエネルギーのゆらぎの平均値などをとることがある．

理論的には，完全孤立系を理想的な極限の場合とみなせる．このようなモデルは，8・1項とこの小節のはじめのところで述べた孤立系の性質に関する諸結果を正確に適用できるので，たいへん便利である．完全孤立系では，$\Omega(E, N, V)$ は粒子数 N，体積 V をもつ系のエネルギー準位 E の縮退数に等しい．もし N が大きければ，$\Omega(E, N, V)$ も非常に大きい．

ミクロカノニカル分布（9・5）には，統計演算子（8・9）が対応する．その行列表式は，

$$\rho(x, x')=\Omega^{-1}(E, N, V)\sum_{1\leq k\leq\Omega}\Psi_k(x)\Psi_k^*(x') \tag{9・7}$$

である．ここで，x は，N 粒子の座標（またはスピン）の総称，$\Psi_1, \cdots, \Psi_\Omega$ はエネルギー E に対応するハミルトン演算子 H の固有関数である．（9・7）の統計演算子は演算子形で次のように書ける：

$$\rho=\Omega^{-1}(E, N, V)\Delta(H-E). \tag{9・7 a}$$

ここで，H は系のハミルトニアン，$\Delta(x)$ は $0\leq x\leq\Delta E$ の狭いエネルギー層の中だけで1という値をとり，その層の外では0になる関数である．

量子的なリウヴィル方程式（8・6）から，ミクロカノニカル分布は定常であることが導かれる．しかし，閉じた孤立系に対して，等エネルギーの量子力学状態が等確率に出現するという仮定は，最も簡単ではあるが決して自明ではないことを特に注意しておく．この仮定を立証する問題は，量子力学の**エルゴード問題**とよばれる．ここでは，これ以上この問題にふれないので文献13，14を参照されたい．

ミクロカノニカル分布が役立つ一つの論拠は，その極値性である．等エネルギー層では，ミクロカノニカル分布は，すべての分布の中で最大のエントロピーに対応する（10・1項参照）．古典統計力学のミクロカノニカル分布の極値性については，4節ですでに論じた．

ミクロカノニカル分布のエントロピーを計算しよう．対角化表示で

$$S=\langle\eta\rangle=-\mathrm{tr}(\rho\ln\rho)=-\sum_k w_k\ln w_k \tag{9・8}$$

あるいは，w_k がすべて E, $E+\Delta E$ 間の層で等しく，$\Omega^{-1}(E, N, V)$ に等しいので，

$$S=\ln\Omega(E, N, V) \tag{9・9}$$

が得られる．すなわち，ミクロカノニカル集団のエントロピーは，統計的重率の対数に等

しい．式（9・9）はプランクのエントロピーの定義にあたり，これは一般に，ミクロカノニカル集団の平衡な場合にのみ成立する．

統計的重率を計算するには，ハミルトニアン H の固有値の分布を調べなければならない．これは非常に複雑な問題なので，ミクロカノニカル分布は実際の問題には不便である．エネルギー的に隔離されている系ではなく，周囲と熱的に接触する系を考える方が便利である．

9・2　ギブスのカノニカル分布

粒子数と体積が一定で，熱源と接触している量子力学系を考察しよう．熱源は集団の中の系とエネルギー交換をしても，その状態が実質的に変化しないほど大きいものとする．粒子数 N と体積 V が一定で，熱源と接触している量子力学系の統計集団は，量子統計での**ギブスのカノニカル集団**とよばれる．このような集団は，ギブスのカノニカル分布で表わされる：

$$w(E_k)=Q^{-1}(\theta,\ V,\ N)\exp(-E_k/\theta). \tag{9・10}$$

ここで，θ は温度の役割をするカノニカル分布の指数であり，$Q(\theta,\ V,\ N)$ は規格化条件（7・12 a）から決まる状態和

$$Q(\theta,\ V,\ N)=\sum_k \exp(-E_k/\theta). \tag{9・11}$$

である．状態和（9・11）において，和は対称性によって許されるすべての量子力学状態についてとる．縮退準位をもつ状態については，その縮重度だけ重複して和をとる．

統計積分（9・11）の対数は，パラメタ θ, V, N の関数として自由エネルギーを定める：

$$F(\theta,\ V,\ N)=-\theta\ln Q(\theta,\ V,\ N). \tag{9・12}$$

固有値に関する和（9・11）は，固有値そのものがわからなくても計算できるので，ギブスのカノニカル分布（9・10）は，ミクロカノニカル分布よりずっと便利である．状態和を計算するさい，ミクロカノニカル分布の統計的重率の計算とは異なり，エネルギーが一定という条件をおかず，単に粒子数一定の付加的条件だけを考慮すればよい．そのため，カノニカル分布の方がミクロカノニカル分布よりずっと簡単である．

ギブスのカノニカル分布（9・10）に対応する統計演算子は

$$\rho(x,\ x')=Q^{-1}(\theta,\ V,\ N)\sum_k \mathrm{e}^{-E_k/\theta}\Psi_k(x)\Psi_k{}^*(x'). \tag{9・13}$$

ここで，x は粒子の座標（とスピン）$\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N$ の総称；$\Psi_k(x)$ はハミルトニアン H の

固有関数である.

演算子 $e^{-H/\theta}$ を導入し，それが作用するのは波動関数空間すべてではなく，対称性で許された波動関数の空間のみであると条件づける．そうすると，(9・13)，(9・11) はもっと簡単な演算子形で表わされる：

$$\rho=Q^{-1}(\theta,\ V,\ N)e^{-H/\theta}=e^{(F-H)/\theta}, \tag{9・14}$$

$$Q(\theta,\ V,\ N)=\mathrm{tr}\,e^{-H/\theta}=\sum_k\int\Psi_k{}^*(x)e^{-H/\theta}\Psi_k(x)\mathrm{d}x. \tag{9・15}$$

トレース演算は行列表示のとり方によらないから，状態和の式 (9・15) を計算するには H の固有関数でないような関数 $\Psi_k(x)$ をとってもよい．このように Ψ_k の選び方に依存しないことはたいへん好都合である．

これまで，系は全体として運動しないとして全エネルギー H が唯一の加法的積分であると考えてきた．もし全エネルギー H のほかに，運動の積分 $\mathcal{P}_1,\ \cdots,\ \mathcal{P}_s$ が存在するならば，統計演算子は

$$\rho=Q^{-1}(\theta,\ \mathcal{F}_1,\ \cdots,\ \mathcal{F}_s)\exp\left(-\frac{H}{\theta}-\sum_{1\leq k\leq s}\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k\right) \tag{9・16}$$

となる．ここで，$\mathcal{F}_1,\ \cdots,\ \mathcal{F}_s$ は条件

$$\langle\mathcal{P}_k\rangle=\mathrm{tr}(\rho\mathcal{P}_k) \tag{9・16 a}$$

から決まる新しい熱力学パラメタである．

9・3 カノニカル分布に対するギブスの定理

古典統計力学の場合と同様に，量子統計力学でも，(9・5) のミクロカノニカル分布に対する定理と，(9・10) のカノニカル分布に対する定理とは，互いに無関係ではない．量子統計力学においてもカノニカル分布に対するギブスの定理が存在する．これによると，量子系のミクロカノニカル集団の小部分はカノニカル分布をする．この定理の証明は，3・3 項ですでに述べた古典的な場合のギブスの定理の証明にほとんど同じである．

与えられた系と熱源を合わせた全系は，ハミルトニアン

$$H=H_1+H_2 \tag{9・17}$$

をもつ一つの孤立系とみなされる．ここで，H_1 は最初に与えられた系のハミルトニアンで，H_2 は熱源のハミルトニアンである．熱源は与えられた系と比べて非常に大きい．すなわち，自由度が非常に大きいと仮定する．系と熱源の相互作用は非常に小さいが，ゼロではない．それによって全系のエネルギーは一定に保たれている．実際に，熱源との熱的接触は容器の壁を通して行なわれるので，それは小さい表面効果である．

全系のハミルトニアン（9・17）の波動関数は，熱源［系(2)］の波動関数と，与えられた系（1）の波動関数の積に分解される：

$$\Psi_{ik}(x, y)=\Psi_k(x)\Psi_i(y). \tag{9・18}$$

ここで，$\Psi_k(x)$ は H_1 の固有関数，$\Psi_i(y)$ は H_2 の固有関数；x, y は，それぞれ，与えらた系と熱源の座標の総称である．

全系のエネルギー準位は，系（1）と（2）の準位の和に等しい：

$$E_{ik}=E_i+E_k. \tag{9・18 a}$$

ここで，E_k は系（1）のエネルギー準位，E_i は熱源のエネルギー準位である．

全系の統計演算子は（7・15）にしたがって

$$\rho(xy, x'y')=\sum_{i,k} w_{ik}\Psi_{ik}(x, y)\Psi_{ik}^*(x', y') \tag{9・19}$$

となる．ここで，w_{ik} は式（9・5）によって与えられる．

系（1）の統計演算子は，全統計演算子を熱源の座標に関して積分したものである：

$$\rho(x, x')=\mathrm{tr}_{(2)}\rho(xy, x'y')=\sum_{i,k} w_{ik}\int\Psi_{ik}(x, y)\Psi_{ik}^*(x', y)\mathrm{d}y.$$

そこで（9・18）を用い，固有関数が規格化されると仮定すると

$$\rho(x, x')=\sum_k w_k\Psi_k(x)\Psi_k^*(x') \tag{9・20}$$

が得られる．ここで

$$w_k=\sum_i w_{ik}. \tag{9・20 a}$$

したがって，系（1）の状態に関する確率分布を求めるために，全系の確率分布を熱源の全状態に関して足し合わせなければならない：

$$w(E_k)=\sum_{\substack{i\\(E_i+E_k=E)}} w(E_i+E_k)=\frac{1}{\Omega(E)}\sum_{\substack{i\\(E_i=E-E_k)}} 1. \tag{9・21}$$

［記述を簡単にするために $\Omega(E)$ のところの N と V を省略した．］最初与えられた系の状態確率分布の式は，

$$w(E_k)=\frac{\Omega_2(E-E_k)}{\Omega(E)} \tag{9・21 a}$$

と書き直すことができる．ここで，$\Omega_2(E-E_k)$ は準位 $E-E_k$ に対応する熱源の量子力学状態の数，$\Omega(E)$ は準位 E に対応する全系の状態数である．

$w(E_k)$ を計算するには，古典統計の（3・13）の場合と同様に，熱源は大きいものと仮定し，熱源と全体系との双方の統計的重率の比に対して漸近的な評価を行なえばよい．

まず，あまり厳密でないが，簡単なカノニカル分布の導出を述べる．

熱源のエントロピー $S_2(E)$ と全系のエントロピー $S(E)$ を関係式 (9・9) によって導入し，(9・21 a) を次のように書く：

$$w(E_k)=\exp[S_2(E-E_k)-S(E)]. \tag{9・22}$$

系 (1) が熱源に比べて小さいこと，すなわち，$E_k \ll E$ であることを考慮して $S_2(E-E_k)$ を E_k に関してテーラー級数に展開し，2項だけに限ると次のようになる：

$$S_2(E-E_k)\simeq S_2(E)-\frac{\partial S_2}{\partial E}E_k.$$

この展開式を考慮して (9・22) を

$$w(E_k)=Q^{-1}\exp\left(-\frac{E_k}{\theta}\right) \tag{9・23}$$

の形に書く．ここで，θ は状態和 (9・11) で，

$$\frac{1}{\theta}=\frac{\partial S_2(E)}{\partial E}=\frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} \tag{9・23 a}$$

は，温度の逆数である．このように，ミクロカノニカル集団の小部分は，カノニカル分布をすることがわかる．

次に，ギブスの定理のより厳密な証明法を紹介しよう．これは，3・3項で示した Krutkov の証明法に類似している．

エネルギー E をもつ全系の固有関数の数を数えよう．エネルギー E_1 をもつ系 (1) の各固有関数は，エネルギー $E-E_1$ をもつ系 (2) (熱源) の任意の固有関数と組み合わせてもよい．エネルギー準位 E_1 は，系 (1) の固有関数の $\Omega_1(E_1)$ に対応する．エネルギー準位 $E-E_1$ は，系 (2) の固有関数の $\Omega_2(E-E_1)$ に対応する．したがって，エネルギー E に対応する系の固有関数の総数 $\Omega(E)$ は

$$\Omega(E)=\sum_{E_1\leq E}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1) \tag{9・24}$$

である．Ω と Ω_1 が既知であるとすれば，(9・24) は Ω_2 を定める方程式とみなされる．これは，(3・19) の積分方程式と類似していて，それを量子的にしたものである．

(9・24) に $e^{-\lambda E}$ を掛け，すべての E に関して和をとると，

$$\sum_{0\leq E<\infty} e^{-\lambda E}\Omega(E)=\sum_{0\leq E<\infty} e^{-\lambda E}\sum_{0\leq E_2\leq E}\Omega_2(E_2)\Omega_1(E-E_2)$$

が得られる．

上式右辺の和をとる順序を変えると，

$$\sum_{0\leq E<\infty} e^{-\lambda E}\Omega(E)=\sum_{0\leq E_2<\infty} e^{-\lambda E}\sum_{E_2\leq E<\infty}\Omega_2(E_2)\Omega_1(E-E_2)$$

となる．変数変換 $E_1=E-E_2$ を行なうと，

$$Q(\lambda)=Q_1(\lambda)Q_2(\lambda) \tag{9・25}$$

が得られる．ここで

$$Q(\lambda)=\sum_{0\leq E<\infty} e^{-\lambda E}\Omega(E), \qquad Q_\alpha(\lambda)=\sum_{0\leq E<\infty} e^{-\lambda E}\Omega_\alpha(E), \qquad (\alpha=1,2). \tag{9・26}$$

統計的重率を評価するために，(9・26) の逆変換をしなければならない．

離散的なスペクトルに対して，0 から E までのエネルギーをもつ固有値の数は，

$$\Gamma(E)=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{\lambda E}Q(\lambda)\frac{d\lambda}{\lambda} \tag{9・27}$$

に等しい．ここで，a はある正の定数で，$Q(\lambda)$ は

$$Q(\lambda)=\sum_{0\leq E<\infty} e^{-\lambda E}\Omega(E)=\sum_k e^{-\lambda E_k} \tag{9・28}$$

である．式 (9・27) は，状態和の逆変換に関する定理を表わしている．

(9・28) を (9・27) に代入すれば，

$$\Gamma(E)=\sum_k \mathcal{F}(E-E_k) \tag{9・29}$$

が得られる．ここで，$\mathcal{F}(x)$ は不連続関数

$$\mathcal{F}(x)=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{\lambda x}}{\lambda}d\lambda=\begin{cases} 0 & (x<0), \\ 1/2 & (x=0), \\ 1 & (x>0). \end{cases} \tag{9・29 a}$$

このように，$\Gamma(E)$ は E より小さい固有値の総数を，きわめて正確に与える．ここで，エネルギーの原点としては，いつも最低の固有値をとることができる．固有値の数の計算に対して (9・29) を使う場合，固有値の数が非常に大きいから，$x=0$ における $\mathcal{F}(x)$ の値によってもたらされる誤差は無視できる．

エネルギー間隔 (E, $E+\Delta E$) にある固有値の数は，明らかに

$$\Omega(E)=\Gamma(E+\Delta E)-\Gamma(E) \tag{9・30}$$

に等しい．したがって，$\Gamma(E)$ に対して式 (9・27) を使って，

$$\Omega(E)=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}[e^{\lambda(E+\Delta E)}-e^{\lambda E}]Q(\lambda)\frac{d\lambda}{\lambda} \tag{9・31}$$

が得られる．(9・31) は，求める (9・28) の逆変換式である．

(9・31) を使うと，(9・26) の逆変換式が得られる：

$$\begin{aligned}\Omega(E)&=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{\lambda E}\frac{e^{\lambda\Delta E}-1}{\lambda}Q(\lambda)d\lambda, \\ \Omega_2(E)&=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{\lambda E}\frac{e^{\lambda\Delta E}-1}{\lambda}\frac{Q(\lambda)}{Q_1(\lambda)}d\lambda.\end{aligned} \tag{9・32}$$

ギブス集団の基本概念にしたがって，系（2）（熱源）は弱く相互作用する $n-1$ 個の部分系から成っており，その各部分系は系（1）と同種のものと仮定しよう．すなわち，全系は n 個の系から成り，n は非常に大きいものとし，最終的には $n\to\infty$ とする．さらに，系（1）はたくさんの粒子からできていることを念頭におく．

（9・25）によると，$Q(\lambda)$ は，n 個の等しい同一因子 $Q_1(\lambda)$ の積に一致する：

$$Q(\lambda)=[Q_1(\lambda)]^n. \tag{9・33}$$

熱源に対しても，同様に

$$Q_2(\lambda)=[Q_1(\lambda)]^{n-1} \tag{9・33 a}$$

が成り立つ．したがって，統計的重率の式（9・32）は，次のようになる：

$$\begin{aligned}\Omega(E)&=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\mathrm{e}^{\lambda E}\frac{\mathrm{e}^{\lambda\Delta E}-1}{\lambda}[Q_1(\lambda)]^n\mathrm{d}\lambda,\\ \Omega_2(E)&=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\mathrm{e}^{\lambda E}\frac{\mathrm{e}^{\lambda\Delta E}-1}{\lambda}[Q_1(\lambda)]^{n-1}\mathrm{d}\lambda.\end{aligned} \tag{9・34}$$

これらの表式は，鞍点法により $n\to\infty$ に対して漸近的に評価される．（9・34）のはじめの式の積分は，ただちに

$$\Omega(E)=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\mathrm{e}^{n\chi(\lambda)}\frac{\mathrm{e}^{\lambda\Delta E}-1}{\lambda}\mathrm{d}\lambda \tag{9・35}$$

の形で書ける．ただし

$$\chi(\lambda)=\lambda\frac{E}{n}+\ln Q_1(\lambda). \tag{9・35 a}$$

古典的な場合［（3・25）参照］と同様な考え方を繰り返し，統計的重率を漸近的に評価すれば，

$$\begin{aligned}\Omega(E)&=\frac{\mathrm{e}^{\lambda_1\Delta E}-1}{\lambda_1\sqrt{2\pi n\chi''(\lambda_1)}}\mathrm{e}^{\lambda_1 E}[Q_1(\lambda_1)]^n,\\ \Omega_2(E)&=\frac{\mathrm{e}^{\lambda_1\Delta E}-1}{\lambda_1\sqrt{2\pi(n-1)\chi''(\lambda_1)}}\mathrm{e}^{\lambda_1 E}[Q_1(\lambda_1)]^{n-1}\end{aligned} \tag{9・36}$$

が得られる．ここで，パラメタ λ_1 は，鞍点の存在条件（3・26）から定まる．

（9・36）を（9・21 a）に代入すると，$w(E_k)$ の式はもはや値 ΔE に依存せず

$$w(E_k)=Q^{-1}(\theta,\ V,\ N)\mathrm{e}^{-E_k/\theta} \tag{9・37}$$

の形をもつことが確かめられる．ここで

$$\theta=\frac{1}{\lambda_1} \tag{9・37 a}$$

は温度で，

$$Q(\theta,\ V,\ N)=\sum_E \mathrm{e}^{-E/\theta}\Omega_1(E)=\sum_k \mathrm{e}^{-E_k/\theta} \tag{9・37 b}$$

は状態和である.

このように，全系がミクロカノニカル分布をしていると，その小部分系は，ギブスのカノニカル分布にしたがって分布することがわかった.

9・4　ギブスのグランドカノニカル分布

体積一定で，熱源と接触する量子力学系について考える．熱源は前と同様，集団の系とエネルギーや粒子を交換するさい，その状態が実質的に変化しないほど非常に大きな熱源，粒子源であると仮定する．このような熱源および粒子源と接触する，体積 V をもつ量子力学系の統計集団は，量子統計のギブスの**グランドカノニカル集団**とよばれ，ギブスのグランドカノニカル分布によって表わされる：

$$w_N(E_k)=Q^{-1}(\theta,\ \mu,\ V)\exp\left(-\frac{E_k-\mu N}{\theta}\right). \tag{9・38}$$

ここで，θ は絶対温度，$Q(\theta,\ \mu,\ V)$ は規格化条件

$$\sum_{k,N} w_N(E_k)=1 \tag{9・38 a}$$

によって決まるグランド集団の状態和で，

$$Q(\theta,\ \mu,\ V)=\sum_{N,k}\exp\left(-\frac{E_k-\mu N}{\theta}\right) \tag{9・39}$$

に等しい．ここで，E_k は N に依存する．すなわち，$E_k=E_{k,N}$ と考えられるが，これをあらわには記していない.

(9・39) の状態和では，許されるすべての量子力学的状態と，すべての正の整数 $N\geq 0$ に関して和をとる．(9・39) のグランド集団の状態和と，カノニカル集団の状態和 (9・11) を同一の文字 Q で表わし，それらの違いは依存する変数を通して示すことにする*.

状態和 (9・39) の対数は，熱力学的ポテンシャル $\Omega(\theta,\ \mu,\ V)$ を定める：

$$\Omega(\theta,\ \mu,\ V)=-\theta\ln Q(\theta,\ \mu,\ V). \tag{9・40}$$

ギブスのグランドカノニカル集団 (9・38) に対応する統計演算子は，

$$\rho(x,\ x')=\sum_{N,k}\exp\left(\frac{\Omega-E_k+\mu N}{\theta}\right)\Psi_k(x)\Psi_k^*(x'). \tag{9・41}$$

ここで，x は粒子の座標とスピンの総称，$\Psi_k(x)$ にハミルトニアン H と演算子 N の固有関数で，すなわち，$\Psi_k(x)=\Psi_{k,N}(x)$ である．演算子 H は全粒子数の演算子 N と交換

---

* グランド集団の状態和は $\Xi(\theta,\ \mu,\ V)$ で表わすこともある.

するので，関数 $\Psi_k(x)$ は，同時に演算子 N の固有関数でもある．

考える系の波動関数空間に作用する演算子 $\mathrm{e}^{-(H-\mu N)/\theta}$ を導入する ここで，N はすでに用いた N と同じ記号であるが，それを演算子と考える．すると，式 (9・41)，(9・39) は，もっと簡単な演算子形式で書ける：

$$\rho=\mathrm{e}^{(\Omega-H+\mu N)/\theta}, \tag{9・42}$$

$$\mathrm{e}^{-\Omega/\theta}=\mathrm{tr}\,\mathrm{e}^{-(H-\mu N)/\theta}=\sum_{k,N}\int\Psi_k{}^*(x)\mathrm{e}^{-(H-\mu N)/\theta}\Psi_k(x)\mathrm{d}x. \tag{9・42 a}$$

この表式では $\Psi_k(x)$ は，対称性あるいは反対称性の要請によって許される任意の完全系であるが，必ずしもシュレーディンガー方程式を満たすものでなくてもよい．式 (9・42 a) は，演算子の表示に関する対角和の不変性があるので計算に都合がよい．

これまでは，1種類の粒子だけで構成される系を考えてきたが，ギブスのグランドカノニカル分布は，数種類の粒子で構成される系にも容易に一般化できる．それぞれ1種類の分子だけを透過する半透過性の隔壁をもって，考える系は，s 個の大きな粒子源に接し，また同時に熱源とも熱的に接触すると仮定する．このような集団の統計演算子は次のように表わせる：

$$\rho=\exp\left(\frac{\Omega+\sum_{1\leq\alpha\leq s}\mu_\alpha N_\alpha-H}{\theta}\right). \tag{9・43}$$

ここで，μ_α は α 種の粒子の化学ポテンシャルである．

9・5 グランドカノニカル分布に対するギブスの定理

粒子数が一定でない量子力学系の集団に対して，古典統計の場合と同様にギブスの定理が存在する．すなわち，多くの自由度をもつ量子力学系のミクロカノニカル集団の小部分は，その部分で粒子数が一定でないならば，ギブスのグランドカノニカル集団の分布(9・42) をする．

この定理を証明しよう．

エネルギー E，粒子数 N をもつ系が，それぞれ，エネルギー E_1, E_2，粒子数 N_1, N_2 で弱く相互作用する二つの部分系から成り立っているものとする：

$$E=E_1+E_2, \qquad N=N_1+N_2. \tag{9・44}$$

部分系 (2)（熱源と粒子源）の方が部分系 (1) よりずっと大きいものと仮定する：

$$E_1\ll E_2, \qquad N_1\ll N_2.$$

全系は閉じた孤立系なので，これに対して，ミクロカノニカル集団 (9・5) が適用できる．3・3項でにおいてカノニカル分布を導くさいに行なったと同様の議論を繰り返し，

部分系 (2) の全状態に関して全系のミクロカノニカル分布の和をとり，小部分系 (1) の確率分布 $w_{N_1}(E_1)$ を求める．このようにして，(9・21 a) とまったく同様に次の式が得られる：

$$w_{N_1}(E_1)=\frac{\Omega_2(E-E_1,\ N-N_1)}{\Omega(E,\ N)}. \tag{9・45}$$

ここで，Ω_2 は，部分系 (2) の統計的重率，Ω は全系の統計的重率である．ギブスの定理の初等的な証明は，これからただちに得られる．(9・9) の関係により，部分系 (2) と全系のエントロピーによって，(9・45) の統計的重率を表わし，指数関数の肩の部分を $E_1\ll E$, $N_1\ll N$ に関して展開すると，ただちに (9・38) のギブスのグランドカノニカル分布が得られる．古典的な場合に同様の導出法が 3・4 項で示された．

次に，状態和の逆変換に基づいて，ギブスの定理をもっと厳密に証明する．

全系の統計的重率 Ω と，部分系の統計的重率 Ω_1, Ω_2 との関係は

$$\Omega(E,\ N)=\sum_{\substack{0\le N_1\le N\\ 0\le E_1\le E}}\Omega_1(E_1,\ N_1)\Omega_2(E-E_1,\ N-N_1) \tag{9・46}$$

で示される．この関係式は (9・26) と似ているが，部分系 (1) と (2) の間に粒子がさまざまに分配される可能性が考慮されている．

Ω と Ω_1 を既知とみなせば，(9・46) は Ω_2 を決める式と考えられる．式 (9・46) は，変数 E と N に関して差分方程式形である．古典統計の場合，これは変数 E に関する積分方程式になり，変数 N に関して差分方程式になる[15]．

方程式 (9・46) を，Ω_2 に関して解いてみよう．そのために方程式の両辺に $\mathrm{e}^{-\lambda E+\nu N}$ を掛け，0 から ∞ までの E と N のすべての値に関して和をとる：

$$\begin{aligned}&\sum_{\substack{0\le N<\infty\\ 0\le E<\infty}}\mathrm{e}^{-\lambda E+\nu N}\,\Omega(E,\ N)\\ &=\sum_{\substack{0\le N<\infty\\ 0\le E<\infty}}\ \sum_{\substack{0\le N_1\le N\\ 0\le E_1\le E}}\mathrm{e}^{-\lambda E+\nu N}\,\Omega_1(E_1,\ N_1)\Omega_2(E-E_1,\ N-N_1).\end{aligned}$$

この方程式の右辺の和の順序を変えて，変数変換 $E-E_1=E_2$, $N-N_1=N_2$ を行なって，この方程式を次のように変換する：

$$Q(\lambda,\ \nu)=Q_1(\lambda,\ \nu)Q_2(\lambda,\ \nu). \tag{9・47}$$

ここで

$$\begin{aligned}Q(\lambda,\ \nu)&=\sum_{\substack{0\le N<\infty\\ 0\le E<\infty}}\mathrm{e}^{-\lambda E+\nu N}\,\Omega(E,\ N),\\ Q_\alpha(\lambda,\ \nu)&=\sum_{\substack{0\le N<\infty\\ 0\le E<\infty}}\mathrm{e}^{-\lambda E+\nu N}\,\Omega_\alpha(E,\ N)\qquad(\alpha=1,\ 2).\end{aligned} \tag{9・48}$$

ν が純虚数であれば，(9・48) の右辺は変数 ν に関するフーリエ級数になる．

統計的重率に関して (9・48) を (9・26) の場合と同様に変換すると，

$$\Omega_2(E,\ N)=\frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{c-2\pi i}^{c+2\pi i}\mathrm{d}\nu\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{Q(\lambda,\ \nu)}{Q_1(\lambda,\ \nu)}\mathrm{e}^{\lambda E-\nu N}(\mathrm{e}^{\lambda\Delta E-\nu\Delta N}-1)\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda},$$
$$\Omega(E,\ N)=\frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{c-2\pi i}^{c+2\pi i}\mathrm{d}\nu\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}Q(\lambda,\ \nu)\mathrm{e}^{\lambda E-\nu N}(\mathrm{e}^{\lambda\Delta E-\nu\Delta N}-1)\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda}. \tag{9・49}$$

ここで，$a>0$，$c>0$ である．このように，(9・49) は (9・46) の方程式の解を与える．

部分系 (2) (熱源と粒子源) が部分系 (1) と等しい $n-1$ 個の部分系から成るものとする．すなわち，全系は n 個の部分系から成っているとする．(9・47) から

$$Q_2(\lambda,\ \nu)=[Q_1(\lambda,\ \nu)]^{n-1},\qquad Q(\lambda,\ \nu)=[Q_1(\lambda,\ \nu)]^{n}. \tag{9・50}$$

これを使って，(9・49) を次のように書き換える：

$$\Omega_2(E,\ N)=\frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{c-2\pi i}^{c+2\pi i}\mathrm{d}\nu\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}[Q_1(\lambda,\ \nu)]^{n-1}\,\mathrm{e}^{\lambda E-\nu N}(\mathrm{e}^{\lambda\Delta E-\nu\Delta N}-1)\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda},$$
$$\Omega(E,\ N)=\frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{c-2\pi i}^{c+2\pi i}\mathrm{d}\nu\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}[Q_1(\lambda,\ \nu)]^{n}\mathrm{e}^{\lambda E-\nu N}(\mathrm{e}^{\lambda\Delta E-\nu\Delta N}-1)\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda}. \tag{9・51}$$

(9・45) に (9・51) を代入すると，

$$w_{N_1}(E_1)=\frac{\displaystyle\int_{c-2\pi i}^{c+2\pi i}\mathrm{d}\nu\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}[Q_1(\lambda,\ \nu)]^{n-1}\,\mathrm{e}^{\lambda(E-E_1)-\nu(N-N_1)}(\mathrm{e}^{\lambda\Delta E-\nu\Delta N}-1)\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda}}{\displaystyle\int_{c-2\pi i}^{c+2\pi i}\mathrm{d}\nu\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}[Q_1(\lambda,\ \nu)]^{n}\,\mathrm{e}^{\lambda E-\nu N}(\mathrm{e}^{\lambda\Delta E-\nu\Delta N}-1)\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda}}. \tag{9・52}$$

式 (9・52) の積分は，9・3 項の場合と同様に，n が大きいとして鞍点法で評価できる．

(9・52) の分母の積分に対して鞍点は，変数 λ,ν が実数のとき関数 $\chi(\lambda,\ \nu)$ の最小値に対応する [(9・35)，(9・25 a) 参照]：

$$\chi(\lambda,\ \nu)=\lambda\frac{E}{n}-\nu\frac{N}{n}+\ln Q_1(\lambda,\ \nu).$$

したがって，n が大きいとすれば関数 $\chi(\lambda,\ \nu)$ は複素変数関数の性質により，虚軸に平行な方向に鋭い最大値をもつ (E/n=一定，N/n=一定)．

最小値 $\chi(\lambda,\ \nu)$ は，方程式

$$\frac{E}{n}+\frac{\partial}{\partial\lambda}\ln Q_1(\lambda,\ \nu)=0,$$
$$-\frac{N}{n}+\frac{\partial}{\partial\nu}\ln Q_1(\lambda,\ \nu)=0 \tag{9・53}$$

から定められる．(9・53) の根を λ_1,ν_1 としよう．また，(9・52) の積分路はこれらの点を通るようにする．式 (9・52) の分子の積分から，ゆっくり変化する関数

$$Q_1^{-1}(\lambda,\ \nu)e^{-\lambda E_1+\nu N_1}$$

を，鞍点 $\lambda=\lambda_1$，$\nu=\nu_1$ で，記号の外に出すと，残りの積分は分母の積分と約分され，その結果，$n\to\infty$ のときの $w_{N_1}(E_1)$ の漸近的な表式はただちに書き下せて，

$$w_{N_1}(E_1)=Q_1^{-1}(\lambda_1,\ \nu_1)e^{-\lambda_1 E_1+\nu_1 N_1} \tag{9・54}$$

が得られる．これは

$$\frac{1}{\theta}=\lambda_1, \qquad \frac{\mu}{\theta}=\nu_1 \tag{9・55}$$

とおくと，(9・38) と一致する．

このようにして，小部分系の状態確率は，ギブスのグランドカノニカル集団の分布をする．

9・6　定圧-定温集団のギブス分布

粒子数一定で，体積が変わりうる量子力学系が熱源と接触しているとしよう．熱源と接触していて，一定の粒子数 N，一定の圧力 p をもつ量子力学系の統計集団を**定圧-定温集団**という．

エネルギー E，体積 V の系が，それぞれ，エネルギー E_1, E_2，体積 V_1, V_2 で，弱く相互作用する二つの部分系から成り立っているものとしよう：

$$E=E_1+E_2, \qquad V=V_1+V_2. \tag{9・56}$$

このとき，部分系 (1) は，部分系 (2)（熱源）よりずっと小さく，

$$E_1\ll E_2, \qquad V_1\ll V_2$$

とする．

全系はミクロカノニカル分布するものと仮定しよう．そして，9・5項と同じ議論で部分系 (1) の確率分布を求める：

$$w_{V_1}(E_1)=\frac{\Omega_2(E-E_1,\ V-V_1)}{\Omega(E,\ V)}=\exp[S_2(E-E_1,\ V-V_1)-S(E,\ V)]. \tag{9・57}$$

ここで，$\Omega_2(E,\ V)$ と $\Omega(E,\ V)$ は，それぞれ，熱源と全系に対する E と V のときの量子力学状態数で，S_2 と S は熱源と全系のエントロピーである．

部分系 (1) が小さいことを考慮して，(9・57) のエントロピーを E_1 と V_1 のべきで展開する．1次の項だけに限ると

$$w_V(E_k)=Q^{-1}(\theta,\ p,\ N)\exp\left(-\frac{E_k+pV}{\theta}\right)=\exp\left(\frac{\Phi-pV-E_k}{\theta}\right) \tag{9・58}$$

が得られる．ここで

$$\frac{1}{\theta}=\frac{\partial S_2(E,\ V)}{\partial E},\qquad \frac{p}{\theta}=\frac{\partial S_2(E,\ V)}{\partial V}. \tag{9・58 a}$$

θ は温度，p は圧力で，$\Phi(\theta,\ p,\ N)$ はギブスの熱力学ポテンシャルで古典統計力学の場合の公式（3・42)-(3・43）とまったく類似している．

(9・58）の分布は，統計演算子

$$\rho=\exp\left(\frac{\Phi-pV-H}{\theta}\right) \tag{9・59}$$

に対応する．

以上で，四つの形のギブスの統計集団，すなわち，ミクロカノニカル集団，カノニカル集団，グランドカノニカル集団，定圧-定温集団について調べたことになる．時には，エネルギー，粒子数と体積が変わる一般化されたギブスの集団を導入することもある[16,17]．しかし，すでにI章で述べたように，そのような集団には独立でない示強変数 $\theta,\ \mu,\ p$ を導入しなければならないので不便である．統計集団を組み立てる場合には，少なくとも一つは熱力学的な示量変数を含めた方が便利である．

10. ギブス分布と情報エントロピーの最大値との関係（量子的な場合）

4節で古典統計力学のギブス分布と情報エントロピーの最大値との関係について調べたが，量子統計力学でもまったく類似の関係が存在する．

情報エントロピー（4・1）は，もともと離散的な確率分布に対して定義されているが，量子統計力学は離散的な量子状態の分布を問題にするのであるから，情報エントロピー（4・1）と量子統計力学のエントロピー（8・26）の間の類似性は，古典統計力学におけるそれよりももっと密接である．量子統計力学では，連続的な分布のさいに生ずる不変確率測度をどう選ぶかという困難が存在しない．

量子集団に対するエントロピーは，8・4項ですでに導いた：

$$S_{\mathrm{I}}=-\langle\ln\rho\rangle=-\mathrm{tr}(\rho\ln\rho) \tag{10・1}$$

あるいは，統計演算子を対角形で表わすと

$$S_{\mathrm{I}}=-\sum_k w_k\ln w_k. \tag{10・1 a}$$

エントロピーを S でなく S_{I} と表示したのは，情報エントロピーを任意の統計演算子 ρ の汎関数とみなすことを強調するためである．

ギブスの量子統計集団の極値性について考察しよう．すべてのギブス集団の極値性は不等式（8・35）から得られる：

$$\mathrm{tr}(\rho' \ln \rho') \geq \mathrm{tr}(\rho' \ln \rho). \tag{10・2}$$

ここで，ρ と ρ' は任意の統計演算子である．この不等式は，8・4項ですでに使ったものである．

10・1　ミクロカノニカル分布の極値性

粒子数が等しく，同じエネルギー層に在るすべての分布のうちで，(9・7a) のミクロカノニカル分布が情報エントロピー (10・1) の最大に対応することを証明する．

ρ をミクロカノニカル分布の統計演算子 (9・7a)，ρ' を ρ と同じ空間に作用し，同じエネルギー層にあるゼロでない任意の統計演算子とする．統計演算子の規格化条件から

$$\mathrm{tr}\,\rho = \mathrm{tr}\,\rho' = 1.$$

ρ と ρ' を不等式 (10・2) に代入する：

$$-\mathrm{tr}(\rho' \ln \rho') \leq -\mathrm{tr}(\rho' \ln \rho) = \mathrm{tr}\,\rho' \ln \Omega = \ln \Omega(E,\ N,\ V),$$

すなわち，(9・8)，(9・9) を考慮して

$$-\mathrm{tr}(\rho' \ln \rho') \leq -\mathrm{tr}(\rho \ln \rho). \tag{10・3}$$

よって，ミクロカノニカル分布 (9・7a) が，与えられたエネルギー層のすべての分布の中で，情報エントロピー最大に対応することが証明された．

10・2　ギブスのカノニカル分布の極値性

ギブスのカノニカル分布は，平均エネルギー一定の条件

$$\langle H \rangle = \mathrm{tr}(\rho H) \tag{10・4}$$

および，規格化条件

$$\mathrm{tr}\,\rho = 1 \tag{10・5}$$

が満たされるとき，情報エントロピー (10・1) の最大に対応することを証明する．

付加条件 (10・4)，(10・5) が存在するとき，(10・1) の極値を求める．そのためには，汎関数

$$-\mathrm{tr}(\rho \ln \rho) - \beta\,\mathrm{tr}(\rho H) - \lambda\,\mathrm{tr}\,\rho$$

の最大値を求めねばならない．ここで，β と λ は，条件 (10・4)，(10・5) から定まるラグランジュの未定係数である．この汎関数の1次の変分がゼロになる条件から

$$\rho = Q^{-1} \exp(-\beta H) \tag{10・6}$$

が得られる．ここで，

$$Q(\theta,\ V,\ N) = \mathrm{tr}\exp(-\beta H), \qquad \beta = \frac{1}{\theta}. \tag{10・6 a}$$

これは，カノニカル分布（9・14）と一致する．よって，（10・6）は（10・1）の極値に対応する．

次に，（10・6）が（10・1）の最大に対応することを証明する．

ρ' を，（10・6）と同じ平均エネルギーに対応する規格化された演算子

$$\mathrm{tr}(\rho' H)=\mathrm{tr}(\rho H)$$

で，その他に関しては任意の演算子とする．（10・6）を不等式（10・2）に代入する：

$$-\mathrm{tr}(\rho' \ln \rho')\leqq -\mathrm{tr}(\rho' \ln \rho)=\mathrm{tr}\,\rho' \ln Q+\beta\,\mathrm{tr}(\rho' H)=\ln Q+\beta\,\mathrm{tr}(\rho H),$$

すなわち

$$-\mathrm{tr}(\rho' \ln \rho')\leqq -\mathrm{tr}(\rho \ln \rho).$$

ここで，ρ はギブスのカノニカル分布（10・6）である．

このように，ギブスのカノニカル分布は，等しい平均エネルギーをもつ分布のうちで，情報エントロピー最大に対応する．

ある n 個の量の平均値

$$\langle \mathcal{P}_k \rangle=\mathrm{tr}(\rho \mathcal{P}_k) \qquad (k=0,\,1,\,2,\,\cdots,\,n-1) \tag{10・7}$$

が与えられている場合には，情報エントロピー（10・1）の極値条件から

$$\rho=\exp\left[-\Phi(\mathcal{F}_0,\,\cdots,\,\mathcal{F}_{n-1})-\sum_{k=0}^{n-1}\mathcal{F}_k \mathcal{P}_k\right] \tag{10・8}$$

が得られ，これは（10・1）の最大値に一致する．

10・3　ギブスのグランドカノニカル分布の極値性

ギブスのグランドカノニカル分布（9・42）は，平均エネルギー

$$\langle H \rangle=\mathrm{tr}(\rho H) \tag{10・9}$$

と，平均粒子数

$$\langle N \rangle=\mathrm{tr}(\rho N) \tag{10・10}$$

が与えられ，そのさい規格化条件

$$\mathrm{tr}\,\rho=1 \tag{10・11}$$

が満たされるとき，情報エントロピー（10・1）の最大に対応することを証明する．

汎関数

$$-\mathrm{tr}(\rho \ln \rho)-\beta\,\mathrm{tr}(\rho H)+\nu\,\mathrm{tr}(\rho N)-\lambda\,\mathrm{tr}\,\rho$$

の最大値を求める．ここで，$\beta,\,\nu,\,\lambda$ はラグランジュの未定係数である．汎関数の極値性から

$$\rho=\exp\left(\frac{\Omega-H+\mu N}{\theta}\right) \tag{10・12}$$

を求める．ここで

$$\mathrm{e}^{-\Omega/\theta}=\mathrm{tr}\exp\left(-\frac{H-\mu N}{\theta}\right),\quad \beta=\frac{1}{\theta},\quad \nu=\frac{\mu}{\theta}. \tag{10・12 a}$$

これは，ギブスのグランドカノニカル分布の統計演算子（9・42）と一致する．

不等式（10・2）から，極大値が最大値に一致することが導かれる：

$$-\mathrm{tr}(\rho'\ln\rho')\leq-\mathrm{tr}(\rho'\ln\rho)=-\mathrm{tr}\left[\rho'\left(\frac{\Omega}{\theta}-\frac{H}{\theta}+\frac{\mu N}{\theta}\right)\right]=-\mathrm{tr}(\rho\ln\rho). \tag{10・13}$$

ここでは，ρ と ρ' に対して条件（10・9)-(10・10）が用いられる．すなわち，

$$\mathrm{tr}(\rho' H)=\mathrm{tr}(\rho H),\quad \mathrm{tr}(\rho' N)=\mathrm{tr}(\rho N).$$

よって，統計演算子（10・12）はエネルギーと粒子数の平均値が与えられるとき，情報エントロピーの最大値に対応する．

ギブスの定圧-定温集団の統計演算子（9・59）が，エネルギーと体積の平均値が不変という付加条件

$$\langle H\rangle=\int\mathrm{tr}(\rho H)\mathrm{d}V,\quad \langle V\rangle=\int\mathrm{tr}(\rho V)\mathrm{d}V \tag{10・14}$$

の下で，情報エントロピー

$$S_{\mathrm{I}}=-\int\mathrm{tr}(\rho\ln\rho)\mathrm{d}V \tag{10・15}$$

の最大に対応することは，同様の方法で容易に確かめられる．ギブスの量子集団の極値性が見いだされたのは，だいぶ以前のことである[2,3,9]．von Neumann は量子統計の場合にギブス集団を拡張するとき，このエントロピーの極値性から出発している[2,3]．

以上，この節で考察したギブスの統計集団の極値性を，Jaynes[18,19] にならって，これらの集団を決定するための基礎とすることもできる．これからもしばしば，非平衡統計熱力学で集団を組み立てる場合に，このエントロピーの極値性が利用される（IV章参照）．

11. 熱力学的等式

11・1 準静的過程

量子統計力学で熱力学的等式を得るためには，古典的な場合と同様，集団を定める外部パラメタが無限にゆっくり変化する準静的過程を考えねばならない．準静的過程では，外部パラメタ $a_1, a_2,, \cdots a_s$ は非常にゆっくり変化するので，量子力学系の集団は各時刻で

統計平衡の状態にあるものと仮定しよう．パラメタ $a_1, \cdots, a_s$ に対応する一般化された力は

$$A_i = -\frac{\partial H}{\partial a_i} \tag{11・1}$$

である．準静的過程におけるその観測値は，平衡統計演算子を使って計算された平均値に等しい：

$$\langle A_i \rangle = \mathrm{tr}(\rho A_i) = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial a_i} \right\rangle. \tag{11・2}$$

一般的なパラメタに系の体積 V を選んだ特別な場合には，一般化された力は圧力である：

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \tag{11・3}$$

$\partial H/\partial V$ は力学変数で，その形は後にもっと正確に決める．

11・2　ミクロカノニカル集団のための熱力学的等式

(9・9) によれば，ギブスのミクロカノニカル集団のエントロピーは統計的重率の対数に等しい：

$$S(E, N, V) = \ln \Omega(E, N, V). \tag{11・4}$$

エネルギー，粒子数および体積が変わるときのエントロピー全体の増加分は

$$\mathrm{d}S = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\mathrm{d}E + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\mathrm{d}V + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}\mathrm{d}N \tag{11・5}$$

であるが，これは一般的な熱力学的等式の形に書ける：

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{\theta}\mathrm{d}E + \frac{p}{\theta}\mathrm{d}V - \frac{\mu}{\theta}\mathrm{d}N \tag{11・6}$$

ここで

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}, \qquad \frac{p}{\theta} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}, \qquad \frac{\mu}{\theta} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}. \tag{11・7}$$

θ は温度，p は圧力，μ は化学ポテンシャルである．

(11・7) で決まる圧力が，実際に一般化された力 $-\partial H/\partial V$ の平均値と一致することは容易に確かめられる．ミクロカノニカル分布 (9・7 a) の統計的重率は

$$\Omega(E, N, V) = \mathrm{tr}[\Delta(H-E)] \tag{11・8}$$

の形に書ける．計算上便利なように，Δ は階段関数を近似的に表わす連続関数とする．式 (11・8) を V で偏微分すると，

$$\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \mathrm{tr}\left[\frac{\partial}{\partial V}\Delta(H-E)\right] = -\mathrm{tr}\left[\frac{\partial}{\partial E}\Delta(H-E)\frac{\partial H}{\partial V}\right] = -\frac{\partial}{\partial E}\mathrm{tr}\left[\Delta(H-E)\frac{\partial H}{\partial V}\right]$$

あるいは,

$$\frac{\partial \Omega}{\partial V}=-\frac{\partial}{\partial E}\Omega\left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle\simeq-\frac{\partial \Omega}{\partial E}\left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle. \tag{11・9}$$

(熱力学的極限で省略できるゆらぎの小さい項は無視した.) ゆえに, 望み通り

$$\frac{\partial \ln \Omega(E,\ N,\ V)}{\partial V}=-\frac{\partial \ln \Omega(E,\ N,\ V)}{\partial E}\left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle \tag{11・9 a}$$

となり, 式 (11・7) で定義された p は, 一般化された力 $-\partial H/\partial V$ の平均値と一致する.

温度としての θ の物理的な意味は, この値が $\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V-\mu\mathrm{d}N$ に対する積分因数と一致することから明らかである.

11・3　量子系のビリアル定理

5・3項で扱った古典的なビリアル定理と類似の, 量子統計力学のビリアル定理について述べる.

すでに, 圧力(それは, 運動量と座標の演算子 p, x の関数である)を, 一般化された力の演算子 $-\partial H(p,\ x)/\partial V$ の平均値として定義した. そこで, この演算子を具体的に定める.

まず, 統計分布 (9・7 a) から出発する. 統計的重率 (11・8) を

$$\Omega(E,\ N,\ V)=\mathrm{tr}_V[\Delta(H(p,\ x)-E)] \tag{11・10}$$

と書く. ここで, $H(p,\ x)$ は体積 V に依存せず, 体積の依存性は, 波動関数の規格化の基本領域 $V=L^3$ の大きさを通してのみ入るだけである. (11・10) の対角和は, その波動関数に対して計算されるので, その意味でトレース記号に添字 V をつけて示してある. 体積が変化しうることを表わすために, V に λ^3 を掛けることにする. すなわち,

$$\Omega(E,\ N,\ \lambda^3 V)=\mathrm{tr}_{\lambda^3 V}[\Delta(H(p,\ x)-E)]. \tag{11・10 a}$$

さて,

$$x=\lambda x',\qquad p=\lambda^{-1}p' \tag{11・10 b}$$

のように変数を変換する. これは波動関数の位相

$$(xp)=(x'p')$$

を変えないカノニカル変換を行なうことであるが, 規格化の基本領域を λ によらないようにする. ゆえに,

$$\Omega(E,\ N,\ \lambda^3 V)=\mathrm{tr}_V\left\{\Delta\left[H\left(\frac{p}{\lambda},\ \lambda x\right)-E\right]\right\}. \tag{11・11}$$

Ω を λ で微分すると,

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = -\mathrm{tr}_V \left\{ \frac{\partial}{\partial E} \Delta\left[H\left(\frac{p}{\lambda}, \lambda x\right) - E \right] \frac{\partial H\left(\frac{p}{\lambda}, \lambda x\right)}{\partial \lambda} \right\}$$

が得られる．ここで，$\lambda=1$ とおくと，

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=1} = -\frac{\partial}{\partial E}\left(\Omega\left\langle\frac{\partial}{\partial \lambda} H\left(\frac{p}{\lambda}, \lambda x\right)\right\rangle\right)_{\lambda=1} \qquad (11 \cdot 12)$$

が得られる．(5・10 a) を考慮して

$$\frac{\partial \Omega}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial E}\Omega \frac{1}{3V}\left\langle\frac{\partial}{\partial \lambda} H\left(\frac{p}{\lambda}, \lambda x\right)\right\rangle_{\lambda=1} \qquad (11 \cdot 12\,\mathrm{a})$$

を得る． (11・12 a) を (11・9) と比較すれば，圧力に対応する演算子 $-\partial H(p, x)/\partial V$ のあらわな形が求められる：

$$-\frac{\partial H(p, x)}{\partial V} = -\frac{1}{3V}\frac{\partial}{\partial \lambda} H\left(\frac{p}{\lambda}, \lambda x\right)_{\lambda=1}. \qquad (11 \cdot 13)$$

この式 (11・13) と (5・12) とは，(11・13) に p, x という非可換な演算子が入っている点を除いて，同じ形である．

特に，2 体力相互作用をもつ粒子のハミルトニアンの場合には

$$-\frac{\partial H(p, x)}{\partial V} = \frac{2}{3V}\sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \frac{1}{6V}\sum_{i \neq j}(\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j)\cdot\frac{\partial \phi(\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j)}{\partial \boldsymbol{x}_i} \qquad (11 \cdot 14)$$

となる．この式は，求める圧力演算子の表式を与えている．演算子 (11・14) の平均値は圧力の式を与える：

$$p = \frac{2}{3V}\sum_i \frac{1}{2m}\langle \hbar^2 \nabla_i^2 \rangle + \frac{1}{6V}\sum_{i \neq j}\langle (\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j)\cdot \boldsymbol{F}_{ij}\rangle,$$
$$\boldsymbol{F}_{ij} = -\frac{\partial \phi(\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j)}{\partial \boldsymbol{x}_i}, \qquad (11 \cdot 15)$$

すなわち，これはビリアル定理を量子統計の場合に一般化したものである．量子統計でも，古典統計の場合と同様に，圧力は運動エネルギーの平均密度の 2/3 と力のビリアルの 1/3 との和に等しい．

古典的な場合との相違は，(11・15) に入っている運動エネルギーと力のビリアルの演算子が交換しないことである．したがって，各自由度にエネルギーが等分配されるという法則を表わす (5・14 c) は，量子的な場合には成り立たない．

11・4 ギブスのカノニカル集団の熱力学的等式

ギブスのカノニカル集団 (9・14) のエントロピーは

$$S = -\mathrm{tr}(\rho \ln \rho) = \frac{\langle H \rangle - F}{\theta} \qquad (11 \cdot 16)$$

である．恒等式（9・15）

$$\mathrm{e}^{-F/\theta}=\mathrm{tr}\,\mathrm{e}^{-H/\theta}$$

を θ で微分し，平均エネルギーの表式を求めると次のようになる：

$$\langle H\rangle=-\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{F}{\theta}\right)_{a_i,N}. \tag{11・17}$$

（11・17）を（11・16）に代入すれば，エントロピーの別の表式が得られる：

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial\theta}\right)_{a_i,N}. \tag{11・18}$$

ギブスのカノニカル集団に関する一般化された力（11・1）の平均値は

$$\langle A_i\rangle=-\left\langle\frac{\partial H}{\partial a_i}\right\rangle=-\mathrm{e}^{F/\theta}\,\mathrm{tr}\left(\mathrm{e}^{-H/\theta}\frac{\partial H}{\partial a_i}\right) \tag{11・19}$$

あるいは

$$\langle A_i\rangle=\theta\mathrm{e}^{F/\theta}\frac{\partial}{\partial a_i}\mathrm{tr}\,\mathrm{e}^{-H/\theta}=-\theta\mathrm{e}^{F/\theta}\frac{\partial}{\partial a_i}\mathrm{e}^{-F/\theta}$$

に等しい．したがって，パラメタ a_i の変化に対応する一般化された力の平均値は，

$$\langle A_i\rangle=-\left(\frac{\partial F}{\partial a_i}\right)_{\theta,N} \tag{11・20}$$

あるいは，$a_i=V$ という特殊な場合には

$$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,N} \tag{1・20 a}$$

に等しい．パラメタ $\theta, a_1, \cdots, a_s, N$ が変化するときの自由エネルギー F の増加分を計算して，得られた熱力学的等式系を次のような一つの関係式で表わそう：

$$\mathrm{d}F=\left(\frac{\partial F}{\partial\theta}\right)_{a_i,N}\mathrm{d}\theta+\sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial F}{\partial a_i}\right)_{\theta,N}\mathrm{d}a_i+\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\theta,a_i}\mathrm{d}N \tag{11・21}$$

あるいは，（11・18），（11・20）を考慮して

$$\mathrm{d}F=-S\,\mathrm{d}\theta-\sum_{i=1}^{s}\langle A_i\rangle\mathrm{d}a_i+\mu\mathrm{d}N \tag{11・22}$$

となる．ここで

$$\mu=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\theta,a_i} \tag{11・23}$$

である．

式（11・22）は，5・4項で述べたように，F だけでなく他の熱力学的関数を通して表わせるような熱力学的関係式を全部含んでいる．

11・5 ギブスのグランドカノニカル集団に関する熱力学的等式

ギブスのグランドカノニカル集団に関する熱力学的等式は，カノニカル集団の等式と同様に正確に得られる．

ギブスのグランドカノニカル集団 (9・42) のエントロピーは，次式で与えられる：

$$S=-\mathrm{tr}(\rho\ln\rho)=\frac{\langle H\rangle-\Omega-\mu\langle N\rangle}{\theta}. \tag{11・24}$$

恒等式 (9・42 a) を θ と μ で微分すると，平均エネルギーと平均粒子数の表式が得られる：

$$\langle H\rangle-\mu\langle N\rangle=-\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\Omega}{\theta}\right)_{\mu,a_i},\qquad \langle N\rangle=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{\theta,a_i}. \tag{11・25}$$

(11・25) を (11・24) に代入し，エントロピーを

$$S=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\theta}\right)_{a_i,\mu} \tag{11・26}$$

と書く．

一般化された力 (11・1) のグランドカノニカル集団に関する平均値は

$$\langle A_i\rangle=-\left\langle\frac{\partial H}{\partial a_i}\right\rangle=-\mathrm{e}^{\Omega/\theta}\,\mathrm{tr}\left(\mathrm{e}^{-(H-\mu N)/\theta}\frac{\partial H}{\partial a_i}\right)=\theta\mathrm{e}^{\Omega/\theta}\frac{\partial}{\partial a_i}\mathrm{tr}\,\mathrm{e}^{-(H-\mu N)/\theta}=\theta\mathrm{e}^{\Omega/\theta}\frac{\partial}{\partial a_i}\mathrm{e}^{-\Omega/\theta}$$

に等しい．したがって，

$$\langle A_i\rangle=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial a_i}\right)_{\theta,N}. \tag{11・27}$$

$a_i=V$ という特殊な場合には，

$$p=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{\theta,N}. \tag{11・27 a}$$

熱力学的等式を全部求めるために，パラメタ θ, μ, a_1, …, a_s が変化するときの熱力学的ポテンシャル $\Omega(\theta,\mu,a_1,\cdots,a_s)$ の増分を計算する：

$$\mathrm{d}\Omega=\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\theta}\right)_{\mu,a_i}\mathrm{d}\theta+\sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial a_i}\right)_{\theta,a_i}\mathrm{d}a_i+\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\mathrm{d}\mu. \tag{11・28}$$

あるいは，(11・26)，(11・27)，(11・25) を考慮すると

$$\mathrm{d}\Omega=-S\,\mathrm{d}\theta-\sum_{i=1}^{s}\langle A_i\rangle\mathrm{d}\,a_i-\langle N\rangle\mathrm{d}\mu. \tag{11・29}$$

式 (11・29) は，熱力学的関係式を全部含んでいる．

11・6　ネルンストの定理

これまで，いろいろなギブス集団から出発して，熱力学の第一，第二法則を表わす熱力学的等式を求めてきた．そこで，こんどは**ネルンストの定理**，すなわち，**熱力学の第三法則**について考える．

ネルンストの定理は，温度がゼロに近づくときの熱力学関数のふるまいを定め，低温での系の量子的性質と関係づける．Nernst は，温度が絶対零度に近づくとき，すべての物質において外部パラメタの値 a_i, a_i' に対するエントロピー $S(\theta, a_i)$ の差（差だけが測定されうる）も，またその導関数もともにゼロに近づく，すなわち，

$$S(0, a_i)=S(0, a_i'), \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{\theta=0}=0 \tag{11・30}$$

であることを実験的に確立した．たとえば，体積が外部パラメタであれば，

$$S(0, V_1)=S(0, V_2), \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta=0}=0 \tag{11・30 a}$$

である．

このようにエントロピーの極限値は系を定めるパラメタに依存しないので，Planck にしたがってそれをゼロととり，任意の物質のエントロピーの絶対的な基準を定めるのが便利である．すなわち，

$$S(0, a_i)=0. \tag{11・30 b}$$

エントロピーのこのような低温でのふるまいの特性は，ネルンストの定理[20-22]とよばれる．

ネルンストの定理は，統計平衡状態にない物質，たとえば，非常に低温でも緩和時間が非常に長い，“凍結した”準安定の状態として存在しうる非晶体，あるいは無秩序合金などには適用できない．そのような物質にネルンストの定理を不当に適用したため，ネルンストの定理の妥当性に疑念が投げかけられたこともしばしばあった．

ギブス分布から直接導かれる熱力学の第一，第二法則とは異なり，ネルンストの定理に対しては，一般的な統計力学的証明は存在しない．しかし，これまでに知られているすべての物理的に妥当なモデルに対しては量子統計力学によって，ネルンストの定理が成り立つことが証明されている．

温度がゼロに近づくとき，ギブス分布

$$w_k=\mathrm{e}^{(F-E_k)/\theta} \tag{11・31}$$

がどうなるかを考えよう．

(11・31) の中の自由エネルギー F を，関係式 (11・16) からエントロピーを使って表現するのが便利である：

$$w_k = \exp\left(-S + \frac{\langle H\rangle - E_k}{\theta}\right).$$

あるいは，

$$w_k = \exp\left(-S + \frac{\langle H\rangle - E_0}{\theta} + \frac{E_0 - E_k}{\theta}\right) \qquad (11\cdot 31\text{ a})$$

ここで，E_0 は，基底エネルギー準位である．励起準位は基底準位より高いから，$k \neq 0$ のとき $E_k > E_0$ である．$\theta \to 0$ のとき，平均エネルギー $\langle H\rangle$ は E_0 に近づく．ド・ロピタルの法則を使って，$\theta \to 0$ のときの式 (11・31 a) の極限を求めれば，

$$\lim_{\theta\to 0} w_k = w_k(0) = \exp[-S(0) + C_V(0)]\,\delta_{E_k - E_0} \qquad (11\cdot 32)$$

が得られる．ここで，

$$\delta_{E_k - E_0} = \begin{cases} 1 & (E_k = E_0), \\ 0 & (E_k \neq E_0). \end{cases}$$

$C_V(0) = (\partial\langle H\rangle/\partial\theta)_{\theta=0}$ は定積比熱である．確率の規格化条件 (11・32) から

$$w_k(0) = \frac{1}{\Omega_0}\delta_{E_k - E_0}. \qquad (11\cdot 33)$$

ここで，Ω_0 は，基底準位 E_0 の縮退数である．一方，

$$S = \frac{\langle H\rangle - F}{\theta}$$

より，ド・ロピタルの法則にしたがって，

$$S(0) = C_V(0) + S(0),$$

すなわち，

$$C_V(0) = 0$$

が導かれる．よって，$\theta = 0$ のときのエントロピーの極限値は

$$S(0) = \ln \Omega_0 \qquad (11\cdot 34)$$

に等しい．

(11・33) から $\theta \to 0$ のとき，ギブスのカノニカル集団はエントロピー (11・34) をもつミクロカノニカル集団になる．

既知のすべての系 (結晶格子，量子気体など) において，基底準位は縮退していない．すなわち，

$$\Omega_0 = 1$$

である．したがって，そのエントロピーは，$\theta \to 0$ のとき 0 になる．仮に，$\Omega_0 \gg 1$ であっても，熱力学的極限では，

$$\lim_{N\to\infty}\frac{\ln \Omega_0}{N}=0$$

であろうから，

$$S(0)=0 \tag{11・35}$$

とみなすことができる．

ネルンストの定理は，しばしば教科書で誤って扱われており，基底準位に縮退がないことにのみ関係づけられていることがあるが，ネルンストの定理の本質はむしろそうではなく，低い励起状態のエネルギー・スペクトルの特徴にある．

ネルンストの定理を，基底準位に縮退がないことにのみ結びつけて考えたのでは，ネルンストの定理から導かれる熱力学関数のふるまいの特徴を非常に低い温度でしかいうことができない．その温度 θ_1 は，第 1 の励起準位と基底状態とのエネルギーの差のオーダーである：

$$\theta_1=E_1-E_0.$$

ところが巨視的な物体のスペクトルは実際上連続なので，上述の温度はあまりに低過ぎて観測不可能である．たとえば，体積 $V=L^3$ の中の質量 m の原子からなる理想気体に対して

$$E_1-E_0=\frac{\hbar^2}{2m}{k_{\min}}^2=\frac{h^2}{2mV^{2/3}}$$

である．ここで，$k_{\min}=2\pi/L$ は波動ベクトルの最小値である．結晶格子に対しては

$$E_1-E_0=\hbar s k_{\min}=\frac{hs}{V^{1/3}}$$

となる．ここで，s は音速である．

実際には，ネルンストの定理によって期待されるエントロピーのふるまいが現われ始めるのは，これよりはずっと高温度の領域である．また，たとえば理想的な量子気体に対して，ネルンストの定理は縮退効果から導かれる．理想的なボーズ気体に対して，ネルンストの定理に対応するエントロピーのふるまいは，縮退温度 θ_0 のオーダーの温度で現われ始める．θ_0 は

$$\theta_0\approx\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \tag{11・36}$$

の程度である．理想的なフェルミ気体に対して，そのふるまいはフェルミ面のエネルギーに対応し，その大きさのオーダーは (11・36) と同程度であるが，金属内電子に対しては

電子の質量が小さいためにそれは非常に大きくなる.

理想気体の縮退温度は，第一準位の位置から定まる θ_1 より著しく高い．結晶格子に対しては，ネルンストの定理の効果は，最大の波動ベクトル k_{D} の素励起エネルギーによって定まるデバイ温度 θ_{D} のオーダーの温度で現われ始める：

$$\theta_{\mathrm{D}}=\hbar s k_{\mathrm{D}}=\hbar s\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}.$$

縮退温度とデバイ温度がプランク定数 $\hbar$ に比例することは，ネルンストの定理が系の量子性と関係していることを示している．一般的な場合に対してネルンストの定理を証明するためには，基底準位近傍の固有値 E_k の分布をすなわち $E=E_0$ 近傍の関数 $\Omega(E, N, V)$ をしらべなければならないが，それはこれまでのところ，一定のモデルについて成功したにすぎない．物理的に興味のある，これまでに研究された，すべてのモデルに対して，基底準位近傍の固有値の分布はネルンストの定理を成り立たしめるような分布である．エネルギー・スペクトルの低い部分が準粒子（フェルミあるいはボーズ型）の理想気体の形で表現されるようなすべての系で，ネルンストの定理は満たされることが証明されている.

12. 量子系のゆらぎ

ギブスの量子統計集団のゆらぎを考察しよう．集団を表わす統計演算子が依存する量のゆらぎ，すなわち，ギブスのカノニカル集団のエネルギーのゆらぎなどは容易に計算できる.

12・1 ギブスのカノニカル集団のゆらぎ

ギブスのカノニカル集団のエネルギー平均値は

$$\langle H\rangle=\mathrm{tr}(\mathrm{e}^{(F-H)/\theta}H) \qquad (12\cdot1)$$

に等しい．この恒等式を，V と N を一定にして θ で微分し，(11・17) を考慮すると，ギブスのカノニカル集団のエネルギーのゆらぎの表式が得られる：

$$\langle H^2\rangle-\langle H\rangle^2=\theta^2\frac{\partial\langle H\rangle}{\partial\theta}. \qquad (12\cdot2)$$

この式は，古典的な場合の式 (3・8d) と類似した表式で，相違は，(12・2) の場合，平均するとき古典的な分布関数ではなく，統計演算子を使うところだけである.

平均エネルギーは粒子数 N に比例し，θ は N には依存しないので，(12・2) からギブ

スのカノニカル集団のエネルギーのゆらぎは相対的に小さいことが導かれる．

12・2 ギブスのグランドカノニカル集団のゆらぎ

12・1項の場合と類似の方法を用い，ギブスのグランドカノニカル集団のエネルギーと粒子数のゆらぎを計算しよう．他のパラメタが一定のとき，(11・25) を考慮して

$$\begin{aligned}\langle H-\mu N\rangle&=\mathrm{tr}\left[\mathrm{e}^{(\Omega-H+\mu N)/\theta}(H-\mu N)\right],\\ \langle N\rangle&=\mathrm{tr}\left[\mathrm{e}^{(\Omega-H+\mu N)/\theta}N\right]\end{aligned}\qquad(12\cdot3)$$

を θ と μ で微分すると，ギブスのグランドカノニカル集団のエネルギーと粒子数のゆらぎを表わす式が得られる：

$$\begin{aligned}\langle(H-\mu N)^2\rangle-\langle H-\mu N\rangle^2&=\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}(\langle H\rangle-\mu\langle N\rangle),\\ \langle N^2\rangle-\langle N\rangle^2&=\theta\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}.\end{aligned}\qquad(12\cdot4)$$

すなわち，これらは古典的な場合の式 (3・35) と同じである．

(12・4) から，ギブスのグランドカノニカル集団のエネルギーと粒子数のゆらぎは，比較的小さいことがわかる．

12・3 一般的なギブス集団のゆらぎ

平均値

$$\langle\mathcal{P}_k\rangle=\mathrm{tr}(\rho\mathcal{P}_k)\qquad(k=0,\ 1,\ \cdots,\ n)\qquad(12\cdot5)$$

が与えられ，統計演算子 (10・8)

$$\rho=\exp\left[-\Phi(\mathcal{F}_0,\ \cdots,\ \mathcal{F}_n)-\sum_{k=0}^{n}\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k\right]\qquad(12\cdot6)$$

によって表わされる分布のゆらぎを調べよう．(12・6) の $\Phi(\mathcal{F}_0,\ \cdots,\ \mathcal{F}_n)$ は対角和が1という規格化から決定されるマシュー-プランク関数である：

$$\mathrm{e}^{\Phi}=\mathrm{tr}\,\mathrm{e}^{-\Sigma\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k}.\qquad(12\cdot7)$$

この恒等式を $\mathcal{F}_k$ で微分すると，$\mathcal{P}_k$ の平均値が得られる：

$$\langle\mathcal{P}_k\rangle=\mathrm{tr}(\mathrm{e}^{-\Phi-\Sigma\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k}\mathcal{P}_k)=-\frac{\partial\Phi}{\partial\mathcal{F}_k}.\qquad(12\cdot8)$$

ゆらぎを計算する場合，すべての $\mathcal{P}_k$ が運動の積分である場合と，$\mathcal{P}_k$ のすべてが運動の積分とは限らない場合とに分けなければならない．

まず前者の場合を考える．この場合にはすべての $\mathcal{P}_k$ が可換であるので，演算子の和の

指数関数はすべて，トレース記号のなかに入っていないものさえ普通の関数として微分できる．恒等式（12・8）を $\mathcal{F}_i$ で微分すると，古典的な表式（6・7）と類似のゆらぎの表式が得られる：

$$\langle\mathcal{P}_k\mathcal{P}_i\rangle-\langle\mathcal{P}_k\rangle\langle\mathcal{P}_i\rangle=-\frac{\partial\langle\mathcal{P}_k\rangle}{\partial\mathcal{F}_i}=-\frac{\partial\langle\mathcal{P}_i\rangle}{\partial\mathcal{F}_k}=\frac{\partial^2\Phi}{\partial\mathcal{F}_i\partial\mathcal{F}_k}. \qquad (12\cdot 9)$$

次に，$\mathcal{P}_k$ のすべてが運動の積分とは限らず，互いに可換でない場合には，非可換演算子の和を含む指数関数の微分は慎重にしなければならない．

指数 $\mathrm{e}^{A(\alpha)}$ のパラメタ α に関する微分の公式を導く．そのためには，指数 e^{A+B} を B のべきで級数展開しなければならない．ここに，$B=\delta A$ は A と交換しない．ここで，補助演算子 $\mathcal{K}(t)$

$$\mathrm{e}^{(A+B)\tau}=\mathcal{K}(\tau)\mathrm{e}^{A\tau} \qquad (12\cdot 10)$$

を導入すると便利である．ただし，この演算子は

$$\mathcal{K}(0)=1 \qquad (12\cdot 10\text{ a})$$

の条件を満たす．$A+B$ は τ に依存せず，また増分 $(A+B)\delta\tau$ は $A+B$ と可換なので，(12・10) は簡単に τ に関して微分することができる．(12・10) を τ で微分するとき，右辺と左辺の $\mathcal{K}\mathrm{e}^{A\tau}A$ の項は省略できないので，式（12・10）は $\mathcal{K}$ に対する次の微分方程式に等価である*：

$$\frac{\partial\mathcal{K}}{\partial\tau}=\mathcal{K}\mathrm{e}^{A\tau}B\mathrm{e}^{-A\tau}. \qquad (12\cdot 11)$$

微分方程式（12・11）と初期条件（12・10 a）は，$\mathcal{K}$ に対する次の積分方程式に等価である：

$$\mathcal{K}(\tau)=1+\int_0^{\tau}\mathcal{K}(\tau_1)\mathrm{e}^{A\tau_1}B\mathrm{e}^{-A\tau_1}\mathrm{d}\tau_1. \qquad (12\cdot 12)$$

式（12・12）を反復して用いると，B のべきによる $\mathcal{K}$ の展開式が与えられる．B に関して 1 次近似に限ると

$$\mathcal{K}(\tau)\simeq 1+\int_0^{\tau}\mathrm{e}^{A\tau_1}B\mathrm{e}^{-A\tau_1}\mathrm{d}\tau_1 \qquad (12\cdot 12\text{ a})$$

が得られる．(12・12 a）で $\tau=1$ とおいて，それを（12・10）に代入すると

$$\mathrm{e}^{A+B}\simeq\left(1+\int_0^{1}\mathrm{e}^{A\tau}B\mathrm{e}^{-A\tau}\mathrm{d}\tau\right)\mathrm{e}^{A}$$

が得られる．すなわち，

---

* （訳註）（12・10）を $\mathcal{K}(\tau)=\mathrm{e}^{(A+B)\tau}\mathrm{e}^{-A\tau}$ と書き，両辺を τ で微分する．$\mathrm{d}\mathrm{e}^{(A+B)\tau}/\mathrm{d}\tau=\mathrm{e}^{(A+B)\tau}\times(A+B)$，$\mathrm{d}\mathrm{e}^{-A\tau}/\mathrm{d}\tau=-A\mathrm{e}^{-A\tau}$ によって（12・11）がでる．

$$\delta e^{A}=\int_0^1 e^{A\tau}\delta A e^{-A\tau}e^{A}d\tau. \tag{12・13}$$

あるいは

$$\frac{d}{d\alpha}e^{A(\alpha)}=\int_0^1 e^{A\tau}\frac{dA}{d\alpha}e^{-A\tau}e^{A}d\tau \tag{12・14}$$

式（12・14）は演算子の指数関数（指数型演算子）を微分する一般的な場合の規則を与える．A が α に比例する特殊な場合には，（12・14）から指数関数微分の一般則が得られる．

$\mathcal{P}_k$ のゆらぎを計算するために（12・14）の公式にしたがって式（12・8）を $\mathcal{F}_i$ で微分すると，

$$\frac{\partial\langle\mathcal{P}_k\rangle}{\partial\mathcal{F}_i}=\langle\mathcal{P}_i\rangle\langle\mathcal{P}_k\rangle-\int_0^1\langle\mathcal{P}_k\mathcal{P}_i(\tau)\rangle d\tau \tag{12・15}$$

が得られる．ここで，

$$\mathcal{P}_i(\tau)=e^{-\tau\Sigma\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k}\mathcal{P}_i e^{\tau\Sigma\mathcal{F}_k\mathcal{P}_k}. \tag{12・16}$$

したがって，

$$\frac{\partial\langle\mathcal{P}_k\rangle}{\partial\mathcal{F}_i}=-\int_0^1\langle(\mathcal{P}_k-\langle\mathcal{P}_k\rangle)(\mathcal{P}_i(\tau)-\langle\mathcal{P}_i\rangle)\rangle d\tau \tag{12・17}$$

である．

（12・17）の右辺のようにしばしばでくわす量に対しては，もっと簡単な次の記法を導入するのが便利である：

$$(\mathcal{P}_k,\ \mathcal{P}_i)=\int_0^1\langle(\mathcal{P}_k-\langle\mathcal{P}_k\rangle)(\mathcal{P}_i(\tau)-\langle\mathcal{P}_i\rangle)\rangle d\tau. \tag{12・18}$$

これによって（12・17）は，

$$(\mathcal{P}_k,\ \mathcal{P}_i)=-\frac{\partial\langle\mathcal{P}_k\rangle}{\partial\mathcal{F}_i}=-\frac{\partial\langle\mathcal{P}_i\rangle}{\partial\mathcal{F}_k}=\frac{\partial^2\Phi}{\partial\mathcal{F}_i\partial\mathcal{F}_k} \tag{12・19}$$

の形に書き換えられる．

したがって，$\mathcal{P}_i(i=0,1,\cdots,n)$ が互いに交換しないならば，パラメタ $\mathcal{F}_i$ と $\mathcal{F}_k$ に関して Φ を２回微分すると，単に $\mathcal{P}_i$ と $\mathcal{P}_k$ の積の相関が得られるだけでなく，$\mathcal{P}_k$ と $\mathcal{P}_i(\tau)$ のゆらぎの τ に関する平均値が得られる．

演算子 $\mathcal{P}_i$ が交換するか，あるいは，それらの非可換性を無視できる特別な場合には，ゆらぎに対して式(12・9)が得られる．この場合，6節で導いた巨視的な分布関数（6・11）を組み立てることができる．

13. ギブスの統計集団の熱力学的等価性

3節と9節で示したように，統計力学的集団はすべて，系の満たす外部条件を指定することによって決定される．たとえば，ミクロカノニカル集団は，エネルギー，粒子数および体積が一定であることによって，カノニカル集団は，粒子数と体積が一定で熱源と接触していることで，グランドカノニカル集団は，体積が一定で熱源および粒子源と接触していることによって，また，定圧-定温集団は粒子数と圧力が一定で熱源と接触していることによって決定される．

統計集団を具体的な問題に適用する場合，ふつうには，集団を定める条件によって制約されるわけではない．どの集団を選ぶかは，計算のやりやすさによるのであって，実際の系がどんな条件に存在するかによるのではない．

ある集団を別の集団で代用してもよいことの根拠は，ふつう，指定されていない量のゆらぎが小さく，集団相互間にあまり差違がないことにある．12節で確かめたように，ギブスのカノニカル集団のエネルギーや，ギブスのグランドカノニカル集団の粒子数のゆらぎは小さい．もちろん，これだけの物理的な考察で，熱力学的意味での統計集団の等価性の証明にはならない．その証明のためには，異なる統計集団によって計算される熱力学関数の間の相違は小さく，熱力学的極限 $V\to\infty$，$N/V=$一定 で一致すること，その意味において異なる統計集団を互いに代用することができることをいわなければならない．

統計集団の熱力学的等価性の問題については文献17に詳しく述べられている．それによると，たとえば，ギブスのグランドカノニカル集団の状態和のうち，その最大項一つを残すことによってそれを近似すれば，その近似で得られる熱力学関数は，熱力学的極限でグランドカノニカル集団の平均粒子数に等しい一定の粒子数をもつカノニカル集団によって計算された熱力学的関数と一致する．しかし，これでも集団が熱力学的に等価であることの完全な証明にはならない．状態和の最大項を取り出すだけでは，それ以外の捨てられた項の評価ができていないからである．

本節では，文献23にしたがい鞍点法を用いて統計集団の熱力学的等価性を証明する．

13・1　ギブスのカノニカル集団とミクロカノニカル集団の熱力学的等価性

ある系が熱源に接し，ギブスのカノニカル分布（9・10）によって表わされるとする．この系に対して，すべての熱力学的関数を正しく計算できるような近似的なミクロカノニカル分布を求めよう．

状態和 $Q(\theta, V, N)$ は統計的重率 $\Omega(E, N, V)$ と，関係式

$$Q(\theta, V, N)=\sum_E \mathrm{e}^{-E/\theta}\,\Omega(E, N, V) \qquad (13\cdot1)$$

で関係づけられる．ここで，和は，許されるすべてのエネルギーの値について行なわれ，$\Omega(E, N, V)$ はエネルギー E，粒子数 N，体積 V の系の状態数である．エネルギー層 ΔE で和を行なうならば，$\Omega(E, N, V)$ はそのエネルギー層の状態数である．

状態和の逆変換の定理（9・27）を使うと，統計的重率に対して次の式が得られる：

$$\Omega(E, N, V)=\Gamma(E+\Delta E, N, V)-\Gamma(E, N, V)$$
$$=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\mathrm{e}^{\lambda E}Q(\lambda^{-1}, V, N)\frac{\mathrm{e}^{\lambda\Delta E}-1}{\lambda}\mathrm{d}\lambda. \qquad (13\cdot2)$$

ここで，以前の記号 $Q(\lambda)$ のかわりに，あらわに $Q(\lambda^{-1}, V, N)$ と書いた．a は正の実数である．このように（13・2）は状態和（13・1）の逆変換を与える．（13・2）を次のように書き換えた方が便利である：

$$\Omega(E, N, V)=\frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\mathrm{e}^{N\chi(\lambda)}\frac{\mathrm{e}^{\lambda\Delta E}-1}{\lambda}\mathrm{d}\lambda, \qquad (13\cdot3)$$

ただし

$$\chi(\lambda)=\frac{E}{N}\lambda-\lambda\frac{F(\lambda^{-1}, V, N)}{N}. \qquad (13\cdot3\,\mathrm{a})$$

$F(\theta, V, N)$ は自由エネルギーである．式（13・3）の指数関数の部分を書くさいに，χ は $N\to\infty$ で有限なので，指数因子 $\exp(N\chi)$ の値が大きいことを考慮した．

ここで扱う系には，熱力学的極限

$$\lim_{N\to\infty}\frac{F}{N} \qquad (V/N=一定)$$

が存在すると仮定しよう．$N\to\infty$ のとき，関数（13・3 a）は有限の極限値に収束するので $\chi(\lambda)$ が $\mathrm{Re}\lambda>a$ で解析関数であると仮定すると，N が大きいとき（13・3）の積分は鞍点法で評価できる．次に，鞍点法を適用するための必要条件が実際に満たされていることを確める．

鞍点として，方程式

$$\frac{\partial \chi}{\partial \lambda}(\lambda_1)=0 \qquad (13\cdot 4)$$

の正の実根 λ_1 をとり，(13・3) で $a=\lambda_1=1/\theta$ とおく．(3・3) の場合と同様な計算で

$$\Omega(E,\ N,\ V)=\mathrm{e}^{N\chi(\lambda_1)}\frac{\mathrm{e}^{\lambda_1 \varDelta E}-1}{\lambda_1\sqrt{2\pi N\chi''(\lambda_1)}}=Q(\theta,\ V,\ N)\mathrm{e}^{E/\theta}\frac{\mathrm{e}^{\varDelta E/\theta}-1}{\sqrt{2\pi C_V}} \qquad (13\cdot 5)$$

が得られる．ここで，

$$C_V=\frac{\partial \bar{E}}{\partial \theta}, \qquad \bar{E}=-\theta^2\frac{\partial}{\partial \theta}\left[\frac{F(\theta,\ V,\ N)}{\theta}\right]. \qquad (13\cdot 5\ \mathrm{a})$$

鞍点の条件 (13・4) は，

$$E=\bar{E}=\langle H\rangle=-\theta^2\frac{\partial}{\partial \theta}\left[\frac{F(\theta,\ V,\ N)}{\theta}\right], \qquad (13\cdot 6)$$

すなわち，E を，カノニカル集団での平均エネルギー(11・17)に等しくとる必要がある．

鞍点法が適用できるためには，虚軸に平行に動くとき点 λ_1 で最大になること，すなわち，$\chi''(\lambda_1)$ が正，あるいは

$$C_V>0 \qquad (13\cdot 7)$$

であることが必要である．この条件は系が熱力学的に安定であるための一つの条件で，一般的な系では関係式 (12・2) の結果から満たされる：

$$\langle(H-\langle H\rangle)^2\rangle=\theta^2 C_V>0. \qquad (13\cdot 8)$$

近似的なミクロカノニカル分布を次のように組み立てる：

$$w(E_k)=\begin{cases}\Omega^{-1}(E,\ N,\ V) & (E\leq E_k\leq E+\varDelta E),\\ 0 & (E_k<E,\ E_k>E+\varDelta E).\end{cases} \qquad (13\cdot 9)$$

ここで，$\Omega(E, N, V)$ は式 (13・5) で決定され，$E=\bar{E}$ であり，$\varDelta E$ はエネルギーのゆらぎの平均値 (13・8) に等しい．(13・5) は，

$$\Omega(E,\ N,\ V)=\mathrm{e}^{E/\theta}Q(\theta,\ N,\ V)\frac{\mathrm{e}^{\sqrt{C_V}}}{\sqrt{2\pi C_V}} \qquad (13\cdot 10)$$

の形に書き換えられる．上式で θ は方程式 (13・6) から決定されている．式 (13・10) は望み通り近似的なミクロカノニカル分布 (13・9) に対する統計的重率を E, N, V の関数として与える．近似的なミクロカノニカル集団のエントロピーは，

$$\begin{aligned}\ln \Omega(E,\ N,\ V)&=\frac{E-F(\theta,\ V,\ N)}{\theta}+\frac{1}{\theta}\sqrt{\langle(H-\langle H\rangle)^2\rangle}\\ &=S(\theta,\ V,\ N)+\sqrt{C_V}\end{aligned} \qquad (13\cdot 11)$$

に等しい．ただし，N, $S(\theta, V, N)$ に関して主要項，すなわち，カノニカル集団のエントロピーだけを考慮した．

この結果，近似的なミクロカノニカル分布（13・9）とカノニカル分布を使って計算したエントロピーの差は $\sqrt{C_V}$ である．ゆらぎが正常，すなわち，$\sqrt{C_V}\sim\sqrt{N}$ であれば，（13・11）の最後の項は極限

$$\lim_{N\to\infty}\ln\frac{\Omega(E,\ N,\ V)}{N}\qquad\left(\frac{V}{N}=一定\right)$$

をとるさい，無視できる補正を与えるにすぎない．

温度 θ と統計的重率は

$$\frac{1}{\theta}=\frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega(E,\ N,\ V)-\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial\sqrt{C_V}}{\partial\theta}\right)_{V,N}\tag{13・12}$$

の関係にあり，この式は，（13・11）の F を（13・6）に代入して得られる．（13・12）より，熱力学的極限では，温度の逆数は近似的なミクロカノニカル集団でのエントロピーのエネルギー微分に等しいことがわかる．

カノニカル分布に対してすべての熱力学的量が知られているならば，近似的なミクロカノニカル分布に対する量は（13・11），（13・6）からすべて計算できる．たとえば，圧力と化学ポテンシャルに対しては，

$$\begin{aligned}\frac{p}{\theta}&=\frac{\partial}{\partial V}\ln\Omega(E,\ N,\ V)-\left(\frac{\partial\sqrt{C_V}}{\partial V}\right)_{\theta,N}+\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial\sqrt{C_V}}{\partial\theta}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial V}\right)_{\theta,N},\\ \frac{\mu}{\theta}&=-\frac{\partial}{\partial N}\ln\Omega(E,\ N,\ V)+\left(\frac{\partial\sqrt{C_V}}{\partial N}\right)_{\theta,V}-\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial\sqrt{C_V}}{\partial\theta}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial N}\right)_{V,\theta}\end{aligned}\tag{13・13}$$

が得られる．式（13・13）右辺の第2項と第3項は，カノニカル分布とミクロカノニカル分布（13・9）を使って，計算された圧力と化学ポテンシャル（θ で割った）の差を表わしている．この差は小さく，$1/\sqrt{N}$ のオーダーで $N\to\infty$ の極限で消える．

ここである特殊な場合について特に注意を払わねばならない．一定圧力のもとで飽和蒸気と平衡状態にある液体の系では，温度は一定で，エネルギーが供給されてもそれは変わらない．この場合，Gibbs が指摘しているように[24]比熱が無限大である．このような系では，先ほど導いたカノニカル分布とミクロカノニカル分布の等価性に関する結論は適用できない．

しかしながら，上述のような性質をもつ系は，熱力学的極限操作 $N\to\infty$，$V\to\infty$（V/N＝一定）を行なった後でのみ得られるものであることに注意すべきである．したがって，（13・11）に $C_V=\infty$ を代入することはできない．C_V が無限大になる程度を評価して，熱力学的極限操作を行なう必要がある．

現在までのところ，凝縮に関しては十分満足のゆく理論が確立していないので，統計集

団の等価性に関する定理を，いくつかの相が互に平衡状態にあるような系にまで一般化することはできない．

表面エネルギーが重要となるような場合の，熱力学的極限の意味について述べておこう．周知のように，熱力学の方法は界面現象に適用することができるし，また，界面現象の統計熱力学[25]が存在する．熱力学的極限における自由エネルギーとして，この場合には体積に比例する項の他に，系の表面に比例するより高次の小さい項を考慮する必要がある．すなわち，自由エネルギーに対して，

$$F \simeq Vf + Sf_S$$

の精度の式が必要である．ここで，f と f_S は体積エネルギーと表面エネルギーの密度，S は系の表面である．これが有効であるためには，エネルギーのゆらぎが表面エネルギーよりずっと小さいこと，すなわち，

$$\theta\sqrt{C_V} \ll Sf_S$$

であることが必要である．$C_V \sim N$，$S \sim N^{2/3}$ なので，

$$\lim_{N\to\infty} \frac{\sqrt{C_V}}{S} = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N^{1/6}} = 0$$

すなわち，エネルギーのゆらぎは表面エネルギーに比べて小さく，したがって，ゆらぎを無視して表面エネルギーだけを考慮に入れればよい．この評価は，示量変数のゆらぎがあるにもかかわらず，界面現象の統計熱力学が可能であることを示している．

13・2 ギブスのグランドカノニカル集団とカノニカル集団の熱力学的等価性

熱源に接していて粒子数の変わる系は，ギブスのグランドカノニカル集団（9・38）によって表わされる．その熱力学的性質は，カノニカル集団の状態和（13・1）と

$$Q(\theta, \mu, V) = \sum_{N\geq 0} \lambda^N Q(\theta, V, N) \equiv Q(\lambda) \qquad (13\cdot 14)$$

の式で関係づけられた状態和（9・39）によって決定される．ここに，

$$\lambda = \mathrm{e}^{\mu/\theta} \qquad (13\cdot 14\ \mathrm{a})$$

は，**絶対活動度**である．ここで，前と同様，ギブスのグランドカノニカル集団とカノニカル集団の状態和に対して同じ文字 Q を使う．相違は，それらの依存する独立変数だけである．

λ を複素数とみなして，関数 $Q(\lambda)$ の複素平面への解析接続をする．

式（13・14）を変換して

$$Q(\theta,\ V,\ N)=\frac{1}{2\pi i}\oint Q(\lambda)\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda^{N+1}} \tag{13・15}$$

を得る．ここで，積分路は点 $\lambda=0$ を含むものとする．実際，(13・14) を (13・15) に入れてみれば，$Q(\lambda)$ の和の中でゼロでないのは $N_1=N$ の項だけで，閉路積分は $\lambda=0$ の点のまわりの留数に等しいことがすぐにわかる．Darwin と Fowler[16] の方法は，変換式 (13・15) の適用に基礎をおいている．

$Q(\lambda)$ のかわりにギブスのグランドカノニカル集団に対する熱力学ポテンシャル ($\Omega=-pV$) の役割をする関数 (9・40)

$$\Omega(\lambda)=-\theta\ln Q(\lambda) \tag{13・16}$$

を導入し，(13・15) を次の形に書き改める：

$$Q(\theta,\ V,\ N)=\frac{1}{2\pi i}\oint\exp\left[-\frac{Nv\Omega(\lambda)}{\theta V}\right]\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda^{N+1}}=\frac{1}{2\pi i}\oint \mathrm{e}^{N\varphi(\lambda)}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda}, \tag{13・17}$$

ここで，

$$\varphi(\lambda)=-\frac{v\Omega(\lambda)}{\theta V}-\ln\lambda,\qquad v=\frac{V}{N}. \tag{13・17 a}$$

比 $\Omega(\lambda)/V$ は熱力学的極限で有限なので，関数 $\varphi(\lambda)$ は $N\to\infty$, $v=$一定 のとき有限の極限値に近づく．さらに，$\varphi(\lambda)$ は複素数の領域 $\mathrm{Re}\lambda>0$ で解析的であると考えられる．そのため，(13・17) の積分は，13・1 項の場合と同様，鞍点法で評価できる．それによって得られた結果は

$$Q(\theta,\ V,\ N)=\frac{\exp[N\varphi(\lambda_0)]}{\lambda_0\sqrt{2\pi N\varphi''(\lambda_0)}} \tag{13・18}$$

である．ここで，λ_0 は方程式

$$\frac{\partial\varphi(\lambda_0)}{\partial\lambda_0}=0 \tag{13・19}$$

の正の実根で，式 (13・19) は (13・17 a) を使って

$$\frac{1}{v}=-\frac{1}{V\theta}\lambda_0\frac{\partial\Omega(\lambda_0)}{\partial\lambda_0} \tag{13・19 a}$$

あるいは

$$N=-\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_0}=\overline{N},\qquad ここに\qquad \mu_0=\theta\ln\lambda_0 \tag{13・19 b}$$

の形に書ける．

式 (13・18) は，粒子数が (13・19 b) にしたがってグランドカノニカル集団の粒子数の平均値に等しい，近似的カノニカル集団の状態和とみなされる．

鞍点法が適用可能なためには，λ_0 点より虚軸に平行に動くさい (3・3 項参照)，実際に，

点 λ_0 に最大値があること，すなわち，条件

$$\frac{\partial^2\varphi(\lambda_0)}{\partial\lambda^2}>0 \tag{13・20}$$

が必ず満たされねばならない．なお，この条件は，

$$\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}>0 \tag{13・20 a}$$

の形に書き換えることもできる．ところで，(12・4) から

$$\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}=\frac{1}{\theta}\overline{(N-\bar{N})^2}>0 \tag{13・21}$$

なので，上の条件は一般に満たされる．(13・18) は状態和に対して

$$Q(\theta,\ V,\ N)=Q(\theta,\ \mu,\ V)\frac{\exp(-N\mu/\theta)}{\sqrt{2\pi\dfrac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}\theta}}=\frac{Q(\theta,\ \mu,\ V)\exp(-N\mu/\theta)}{\sqrt{2\pi(\bar{N}^2-(\bar{N})^2)}} \qquad (\mu=\mu_0) \tag{13・22}$$

の形に書き換えられる．粒子数のゆらぎが小さければ，(13・22) で主要項だけに限定して

$$Q(\theta,\ V,\ N)\simeq Q(\theta,\ \mu,\ V)\exp(-N\mu/\theta) \tag{13・23}$$

が得られる．すなわち，捨てられた因子は熱力学的極限で寄与しないからである．

周知のように，多相共存の領域では，絶対活動度は比体積に依存しない．すなわち，

$$v=V/\bar{N} \quad なので \quad \frac{\partial\lambda}{\partial v}=0,\ あるいは \quad \frac{1}{V}\frac{\partial\bar{N}}{\partial\lambda}=\infty.$$

このとき，式 (13・22) からグランドカノニカル分布とカノニカル分布の熱力学的等価性に関して結論することはできない．しかし，13・1 項で述べたように，熱力学的極限をとった後でのみ上述のような性質をもつ系が得られるので，式 (13・22) で $(1/V)(\partial\bar{N}/\partial\lambda)=\infty$ と置いてはならない．凝縮に関して完全な理論がまだないため，増加分 $\partial N/\partial\lambda$ のオーダーは現在のところ評価できないことに注意しなければならない．

(13・22) を使うと，(13・20) からすべての熱力学的関数が計算できる．自由エネルギーに対して

$$F(\theta,\ V,\ \bar{N})=\Omega(\theta,\ \mu,\ V)+\mu\bar{N}+\frac{\theta}{2}\ln\left(2\pi\theta\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}\right) \tag{13・24}$$

が得られる．この μ は (13・19 b) から定まる．(13・19 b) に (13・24) を代入し，化学ポテンシャルの式を得る：

$$\mu=\left(\frac{\partial F}{\partial\bar{N}}\right)_{V,\theta}-\frac{\theta}{2}\frac{\partial^2\bar{N}}{\partial\mu^2}\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}\right)^{-2}. \tag{13・25}$$

(13・24) を V と θ で微分し，(13・19 b) と (13・25) を考慮すると，圧力とエントロ

ピーに対してそれぞれ次のような式が得られる：

$$p=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{\theta,\mu}=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,\bar{N}}-\frac{\theta}{2}\frac{\partial}{\partial\mu}\left[\frac{\partial\bar{N}}{\partial V}\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}\right)^{-1}\right], \tag{13・26}$$

$$S=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\theta}\right)_{V,\mu}=-\left(\frac{\partial F}{\partial\theta}\right)_{V,\bar{N}}-\frac{\theta}{2}\left(\frac{\partial^2\bar{N}}{\partial\mu^2}\right)\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\theta}\right)\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}\right)^{-2}+\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\theta\ln\left(2\pi\theta\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}\right)\right]. \tag{13・27}$$

式 (13・25)-(13・27) で主に寄与するのは右辺第1項だけで，残りの項は熱力学的極限で無視できるほど小さい．それらの項を無視すると，よく知られた式 (11・23), (11・20 a), (11・18)が得られる．すなわち，ギブスのグランド集団の状態和 (13・14) を使って計算された化学ポテンシャル，圧力，エントロピーは状態和 (13・23) を用いて計算したものとそれぞれ等しくなる．このようにギブスのグランドカノニカル集団とカノニカル集団は熱力学的に等価である．

14. 量子統計から古典統計への極限移行

十分に高温で密度も大きくなくて量子効果が無視できるときには，ギブスの量子力学的集団は古典力学の集団に移行し，量子集団の状態和 (9・11) は古典的集団の状態和 (3・8) に移行する．この問題に関しては，Wigner[12), Uhlenbeck と Gropper[26), Kirkwood[27) が研究した．ここでは文献 27 の研究にしたがって議論しよう．

14・1　状態和の極限移行

簡単のために，体積 V の中でポテンシャル

$$v(\boldsymbol{x}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{x}_N)=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\phi(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)$$

によって相互作用する質量 m の N 個の単原子分子から成る系に限って考える．

このような系の状態和は，ギブスのカノニカル集団の場合

$$Q=\sum_k\int\Psi_k^*(\boldsymbol{x}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{x}_N)\mathrm{e}^{-\beta H}\Psi_k(\boldsymbol{x}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{x}_N)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_N \tag{14・1}$$

の形になる．ここで

$$H=-\sum_j\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2+v(\boldsymbol{x}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{x}_N). \tag{14・2}$$

Ψ_k は要請された対称性をもつ関数の完全系である．以後，Q の依存する独立変数 θ, V, N を明記しない．

Q は Ψ_k の選び方に依存しないので，Ψ_k としてボーズ系の場合対称で，フェルミ系の場合，反対称であるような任意の完全直交系を選ぶことができる．ここでは Ψ_k として，体積 V で規格化された対称または反対称の平面波の積を選ぶ：

$$\Psi_p=\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\mathcal{P}}(\pm 1)^{\mathcal{P}}\mathcal{P}\varphi_{p_1}(\boldsymbol{x}_1)\cdots\varphi_{p_N}(\boldsymbol{x}_N),$$
$$\varphi_{p_j}(\boldsymbol{x}_j)=V^{-1/2}\mathrm{e}^{(i/\hbar)(\boldsymbol{p}_j\boldsymbol{x}_j)},\qquad p=(\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N). \tag{14・3}$$

正符号はボーズ統計の場合，負符号はフェルミ統計の場合である．（簡単化のため，粒子のスピンは考えに入れない．）演算子 $\mathcal{P}$ は，値 $\boldsymbol{x}_1,\cdots,\boldsymbol{x}_N$，あるいは，$\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N$ の順列を表わす；ボーズ気体に対して $(\pm 1)^{\mathcal{P}}=1$，フェルミ気体では置換の偶奇性により，それは $+1$ または -1 である．因子 $1/\sqrt{N!}$ は，関数 Ψ_p が 1 に規格化されることを保証する*．実際に，

$$\int\Psi_p{}^*\Psi_p\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_N$$
$$=\frac{1}{V^NN!}\sum_{\mathcal{P},\mathcal{P}'}(\pm 1)^{\mathcal{P}+\mathcal{P}'}\int\exp\left[-\frac{i\mathcal{P}}{\hbar}\Sigma(\boldsymbol{p}_j\boldsymbol{x}_j)\right]\exp\left[\frac{i\mathcal{P}'}{\hbar}\Sigma(\boldsymbol{p}_j\boldsymbol{x}_j)\right]$$
$$\times\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_N=\frac{1}{V^NN!}\sum_{\mathcal{P}}\int\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_N=\frac{1}{N!}\sum_{\mathcal{P}}1=1.$$

そのわけは，$\mathcal{P}\neq\mathcal{P}'$ のとき積分はゼロになり，$\sum_{\mathcal{P}}1$ は N 個の要素による置換の数に等しいからである．

1 粒子波動関数 $\varphi_{p_j}(\boldsymbol{x}_j)$ は，1 稜が $L=V^{1/3}$ の立方体の中で周期性をもつ，すなわち，

$$\varphi_{p_j}(x_j{}^\alpha+L)=\varphi_{p_j}(x_j{}^\alpha)$$

であるように選ぶ．この場合量子数 p_j は

$$p_j{}^\alpha=\frac{2\pi\hbar}{L}n_{p_j{}^\alpha}$$

の値のみをとりうる．ここで，$n_{p_j{}^\alpha}$ は，整数 $0,\pm 1,\pm 2,\cdots$ をとる．したがって，各粒子の位相体積素片 $V\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j=V\mathrm{d}p_j{}^x\mathrm{d}p_j{}^y\mathrm{d}p_j{}^z$ の中に $V\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j/(2\pi\hbar)^3$ 個の量子状態が含まれている．

(14・1) の量子状態 $\boldsymbol{p}_j{}^\alpha$ に関する和は，粒子数が大きくスペクトルが実質的に連続なの

---

* （訳註） フェルミ統計についてはこれでよいが，ボーズ統計については $p_1\cdots p_N$ がすべて相異なる場合にだけこれは正しく，一般には正しくない．$p_1\cdots p_N$ のうち同じものがいくつかずつある場合，それらの組の成員の数をそれぞれ $n_i(\sum_i n_i=N)$ とすれば，$1/\sqrt{N!}$ のほかに $1/\sqrt{n_1!\,n_2!\cdots}$ という因子が規格化のために必要である．しかし，ここで取り扱う古典的極限への移行に関しては，粒子数 N に対して，占められうる量子状態 φ_p の数がはなはだ大きいので，$n_i>1$ のような Ψ_p は無視できる．その意味で以下の所論が成り立つ．

で，運動量に関する積分で置き換えられる：

$$\sum_{p_1,\cdots,p_N}\to\frac{1}{N!}\frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}}\int\cdots\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_N. \tag{14・4}$$

ここで，運動量に関する和は，すべての相異なる状態についてとるものとする．因子 $1/N!$ は粒子の置換に対して状態が不変であることを考慮に入れている［(1・5 b) 参照]*． 和から積分に移すさい，基底状態に巨視的多数の粒子が存在するボーズ気体の縮退の場合を除外している．この場合については，別に調べる必要がある．

(14・3)，(14・4) を使って，状態和 (14・1) を

$$Q=\frac{1}{(N!)^2}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\int\cdots\int\sum_{\mathcal{P},\mathcal{P}'}(\pm1)^{\mathcal{P}+\mathcal{P}'}\exp\left[-\frac{i\mathcal{P}}{\hbar}\sum_j(\boldsymbol{p}_j\boldsymbol{x}_j)\right]$$
$$\times e^{-\beta H}\exp\left[\frac{i\mathcal{P}'}{\hbar}\sum_j(\boldsymbol{p}_j\boldsymbol{x}_j)\right]\mathrm{d}x\,\mathrm{d}p \tag{14・5}$$

の形に書く．ここで，

$$\mathrm{d}x\,\mathrm{d}p=\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_N\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_N.$$

積分変数を置き換えても (14・5) の中の積分は不変であり， ただ表示が変わるだけなので，置換に関する 2 個の和は一つに取り替えられる．そこで，

$$\sum_{\mathcal{P},\mathcal{P}}\to N!\sum_{\mathcal{P}}$$

を考慮して，

$$Q=\int\cdots\int\sum_{\mathcal{P}}(\pm1)^{\mathcal{P}}\exp\left[-\frac{i\mathcal{P}}{\hbar}\sum_j(\boldsymbol{p}_j\boldsymbol{x}_j)\right]e^{-\beta H}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\sum_j(\boldsymbol{p}_j\boldsymbol{x}_j)\right]\mathrm{d}\Gamma \tag{14・6}$$

が得られる．ここで，

$$\mathrm{d}\Gamma=\frac{\mathrm{d}p\,\mathrm{d}x}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \tag{14・7}$$

このように状態和は，古典統計力学の統計積分 (3・8) に類似して，N 個の粒子のすべての位相空間に関する積分の形で表わされた． 積分要素 (14・7) は古典統計力学で厳密な証明なしですでに使った (1・5 b) と同じ形である．(14・6) の積分を計算するため，関数 $\exp[(i/\hbar)\sum_j(\boldsymbol{p}_j\boldsymbol{x}_j)]$ に及ぼす演算子 $e^{-\beta H}$ の作用結果を明らかにする必要がある，すなわち，関数

$$u=e^{-\beta H}e^{(i/\hbar)(px)},\qquad (px)=\sum_j(\boldsymbol{p}_j\boldsymbol{x}_j) \tag{14・8}$$

---

* Kirkwood[27] ははじめ誤ってこの因子を見落したが，後に気付いて訂正した．しかし，この誤りは，まだ教科書[17] にみられる．
（訳注） Ψ_p は $p_1\cdots p_N$ の一組の選び方で決まっている．順序は問題でない．したがって，$p_1,\cdots p_N$ を独立にそれらの可能な値について加えるとき， あるいは積分するとき，$N!$ の重複が起こるから，その補正として (14・4) の右辺に $1/N!$ の因子が必要になる．

を求めることが必要である.

以下に，もう少し一般的な形の関数を計算しよう：

$$u(\mathcal{P})=\mathrm{e}^{-\beta H}\mathrm{e}^{(i\mathcal{P}/\hbar)(px)}. \tag{14・9}$$

ここで，$\mathcal{P}$ は，粒子座標の置換演算子である．$\mathcal{P}=1$ のとき，(14・9) は (14・8) と一致する．これらの関数はこの小節の終りに準古典近似（この近似では量子効果は古典的効果への小さな補正とみなされる）で統計演算子を計算するとき必要になる．関数 (14・9) は方程式

$$\frac{\partial u}{\partial \beta}=-Hu \qquad \left(\beta=\frac{1}{\theta}\right) \tag{14・10}$$

を満たす．この式の初期条件は

$$u|_{\beta=0}=\mathrm{e}^{(i\mathcal{P}/\hbar)(px)} \tag{14・10 a}$$

で与えられる．式 (14・10) は**ブロッホ方程式**とよばれ，量子統計で重要な役割を果たす．この式は，初期条件 (14・10 a) の場合だけでなく，他のいくつかの初期条件に対しても用いられる．たとえば，演算子

$$U=\mathrm{e}^{-\beta H}$$

も (14・10) を満たすが，その初期条件は，次の形をとる：

$$U|_{\beta=0}=1.$$

ブロッホ方程式で $\beta\to it/\hbar$ の置き換えをすると，その式は形式的にはシュレーディンガー方程式と一致する．この形式的な類似は，量子力学や場の量子論で研究された方法を量子統計に移し替えるのに便利である．特に，この類似に着目して，式 (14・10) を解くのにプランク定数 $\hbar$ のべき展開法，すなわち，量子力学で非常に有名な WKB 法によく似た準古典近似法を利用する．

(14・10) の未知関数 u を次のように変換する：

$$u(\mathcal{P})=\mathrm{e}^{-\beta H(p,x)}\mathrm{e}^{(i\mathcal{P}/\hbar)(px)}w(p,\,x,\,\beta). \tag{14・11}$$

ここで，$w(p,x,\beta)$ は変数 p, x, β の関数，$H(p,x)$ は p, x の関数であって，演算子はでない．そのとき，(14・10) は次の形になる：

$$\frac{\partial w}{\partial \beta}=\mathrm{e}^{\beta H(p,x)}\left[\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(\mathrm{e}^{-\beta H(p,x)}w)+\frac{i\hbar}{m}\mathcal{P}(p\nabla)\mathrm{e}^{-\beta H(p,x)}w\right]. \tag{14・12}$$

ここに，

$$\nabla=\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}_1}\cdots\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}_N}\right)$$

で，初期条件は，

$$w|_{\beta=0}=1 \tag{14・12 a}$$

の形をとる．あるいは，

$$H(p,\ x)=\sum_j \frac{p_j{}^2}{2m}+v(\boldsymbol{x}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{x}_N)=T(p)+v(x)$$

なので，(14・12) は

$$\frac{\partial w}{\partial \beta}=\mathrm{e}^{\beta v(x)}\left[\frac{i\hbar}{m}\mathcal{P}(p\nabla)\mathrm{e}^{-\beta v(x)}w+\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(\mathrm{e}^{-\beta v(x)}w)\right] \qquad (14\cdot 13)$$

のような形にも書ける．

式 (14・13) の右辺には，小さいパラメタ $\hbar$ が含まれている．後で確かめるが，実際に小さいパラメタの役割を果たしているのは $\hbar$ 自身ではなく，平均熱速度に対応するド・ブローイ波長と分子間距離の平均値との無次元の比である．

式 (14・13) は $\hbar$ のべきの展開式を使って解ける：

$$w=\sum_{n\geq 0}\hbar^n w_n. \qquad (14\cdot 14)$$

このためには，(14・13) を積分方程式の形で書くと便利である：

$$w=1+\frac{i\hbar}{m}\int_0^\beta \mathrm{e}^{v(x)\tau}[\mathcal{P}(\boldsymbol{p}\nabla)\mathrm{e}^{-v(x)\tau}w]\,\mathrm{d}\tau+\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^\beta \mathrm{e}^{v(x)\tau}\nabla^2[\mathrm{e}^{-v(x)\tau}w]\,\mathrm{d}\tau.$$

これによって，逐次近似の方法で容易に係数 w_0, w_1, … をみつけることができる：

$$w_0=1,$$

$$w_1=\frac{i}{m}\int_0^\beta \mathrm{e}^{v(x)\tau}\mathcal{P}(\boldsymbol{p}\nabla)\mathrm{e}^{-v(x)\tau}\,\mathrm{d}\tau=\frac{-i\beta^2}{2m}\mathcal{P}(\boldsymbol{p}\nabla)v(x),$$

$$w_2=\frac{1}{2m^2}\int_0^\beta \mathrm{e}^{v(x)\tau}\mathcal{P}(\boldsymbol{p}\nabla)\mathrm{e}^{-v(x)\tau}\mathcal{P}(\boldsymbol{p}\nabla)v(x)\tau^2\,\mathrm{d}\tau+\frac{1}{2m}\int_0^\beta \mathrm{e}^{v(x)\tau}\nabla^2\mathrm{e}^{-v(x)\tau}\mathrm{d}\tau$$

$$=-\frac{1}{2m}\left[\frac{\beta^2}{2}\nabla^2 v-\frac{\beta^3}{3}(\nabla v)^2-\frac{\beta^3}{3m}(\mathcal{P}(\boldsymbol{p}\nabla))^2 v+\frac{\beta^4}{4m}(\mathcal{P}(\boldsymbol{p}\nabla)v)^2\right], \qquad (14\cdot 15)$$

などである．

得られた式を使い $\mathcal{P}=1$ とおくと，状態和 (14・6) は

$$Q=\int \mathrm{e}^{-\beta H(p,x)}(1+w_1\hbar+w_2\hbar^2+\cdots)\mathrm{d}\Gamma+\sum_{\mathcal{P}\neq 1}(\pm 1)^{\mathcal{P}}\int[\mathcal{P}\mathrm{e}^{-(i/\hbar)(px)}]\mathrm{e}^{(i/\hbar)(px)}\mathrm{e}^{-\beta H(p,x)}$$
$$\times(1+w_1\hbar+w_2\hbar^2+\cdots)\mathrm{d}\Gamma \qquad (14\cdot 16)$$

の形に書ける．ここで，$x=(\boldsymbol{x}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{x}_N)$，$p=(\boldsymbol{p}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{p}_N)$，$w_i$ は $\mathcal{P}=1$ に対してとられている．恒等置換に対応する最初の積分は別に書き出した．

粒子座標の置換を行ない，対置換だけに限って考慮し，(14・16) を次の形に変換する：

$$Q=\int \mathrm{e}^{-\beta H(p,x)}(1+w_1\hbar+w_2\hbar^2+\cdots)\mathrm{d}\Gamma\pm\sum_{k\neq l}\int \mathrm{e}^{-\beta H(p,x)}\mathrm{e}^{(i/\hbar)(\boldsymbol{p}_k-\boldsymbol{p}_l,\,\boldsymbol{x}_k-\boldsymbol{x}_l)}$$

$$\times(1+w_1\hbar+w_2\hbar^2+\cdots)\mathrm{d}\Gamma. \tag{14・17}$$

式 (14・17) の $\boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N$ に関する積分は，関係式

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha x^2+i\gamma x}x\,\mathrm{d}x=\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\gamma}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha x^2+i\gamma x}\,\mathrm{d}x=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\frac{\partial}{\partial\gamma}\mathrm{e}^{-\gamma^2/4\alpha}$$

を使えば，容易に計算できる．状態和に対して最終的に次式が得られる：

$$Q=\frac{(2\pi m\theta)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N}N!}\int\mathrm{e}^{-\beta v}\left\{1-\frac{\hbar^2\beta^2}{12m}\sum_j\left(\nabla_j{}^2v-\frac{\beta}{2}(\nabla_jv)^2\right)\right.$$
$$\left.\pm\sum_{i\neq k}\exp\left(-\frac{m|\boldsymbol{x}_{ik}|^2}{\beta\hbar^2}\right)\left[1+\frac{\beta}{2}\boldsymbol{x}_{ik}\cdot(\nabla_iv-\nabla_kv)+\cdots\right]\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_N,$$
$$\boldsymbol{x}_{ik}=\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_k. \tag{14・18}$$

式 (14・18) の恒等置換に対応するはじめの 2 項を最初に求めたのは Wigner[12] で，対置換に関するあとの 2 項は Uhlenbeck と Gropper[26] によって得られた．

式 (14・18) で第 1 項のみに限ると，状態和は古典統計力学の統計積分 (3・8) になる：

$$Q_{\mathrm{cl}}=\frac{(2\pi m\theta)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N}N!}\int\mathrm{e}^{-\beta v(\boldsymbol{x}_1\cdots\boldsymbol{x}_N)}\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_N=\int\mathrm{e}^{-\beta H(p,x)}\,\mathrm{d}\Gamma. \tag{14・19}$$

このように，古典統計力学を量子統計力学の極限的な場合とみなすと，統計積分 (3・8) に対する正しい式が得られ，その式は古典的な分布関数の規格化 (1・5a) と一致する．この定義はギブスの逆説に陥らない点ですぐれている．

(14・18) の第 2 項は，相互作用に関連した量子的補正を与えるが，交換の効果は考慮されていない．第 3 項は粒子交換によって条件づけられ，相互作用がない場合，すなわち，理想量子気体の場合でもゼロにならない．最後の項は交換性と相互作用に関係する．

粒子交換に関係する項は指数関数の因子

$$\exp\left(-\frac{|x_{ik}|^2m}{\beta\hbar^2}\right)$$

を含んでいる．したがって，それらの項は密度があまり大きくなく，

$$\overline{|\boldsymbol{x}^2|}\gg\frac{\beta\hbar^2}{m}=\frac{\hbar^2}{m\theta} \tag{14・20}$$

[ただし，(14・20) の $\overline{|\boldsymbol{x}^2|}$ は粒子間距離の 2 乗の平均値である] であるとき，すなわち，粒子間距離の平均値が粒子エネルギー θ に対応するド・ブローイ波長 $\hbar/\sqrt{m\theta}$ のオーダーの距離より著しく大きいときには小さい．

低温あるいは高密度で，条件 (14・20) が満たされないとき，状態和と古典的統計積分とは著しい相異を示し，量子気体の縮退現象が現われる．

14・2　平衡統計演算子の極限移行

平衡統計演算子に対して，(14・16) と同様な準古典的展開式を得るのはさほど困難ではない.

座標の x 表示の統計演算子は，平面波 (14・3) を使って次のように書ける：

$$\rho(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N, \boldsymbol{x}_1', \cdots, \boldsymbol{x}_N')=\sum_p \Psi_p^*(\boldsymbol{x}_1', \cdots, \boldsymbol{x}_N')\mathrm{e}^{-(H-F)/\theta}\Psi_p(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N). \quad (14\cdot 21)$$

次に定義する座標-運動量の混合表示を用いると，統計演算子は特に容易に求められる：

$$\rho(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N, \boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\int\rho(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N, \boldsymbol{x}_1', \cdots, \boldsymbol{x}_N')$$
$$\times\exp\left[-\frac{1}{i\hbar}\sum_j(\boldsymbol{p}_j\boldsymbol{x}_j')\right]\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1'\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_N'. \quad (14\cdot 21\ \mathrm{a})$$

ここに，(14・21) を代入し

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\int\exp\left[\frac{i}{\hbar}\sum_j(\boldsymbol{x}_j', \boldsymbol{p}_j'-\mathcal{P}\boldsymbol{p}_j)\right]\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1'\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_N'=\delta(p'-\mathcal{P}p)$$

を考慮すると，

$$\rho(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N, \boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N)=\frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}\sum_{\mathcal{P}}(\pm 1)^{\mathcal{P}}\int\delta(p'-\mathcal{P}p)$$
$$\times\mathrm{e}^{-(H-F)/\theta}\mathrm{e}^{(i/\hbar)(p'x)}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1'\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_N'$$

あるいは，

$$\rho(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N, \boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N)=\frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}\sum_{\mathcal{P}}(\pm 1)^{\mathcal{P}}\mathrm{e}^{-(H-F)/\theta}\mathrm{e}^{(i\mathcal{P}/\hbar)(px)} \quad (14\cdot 22)$$

が得られる.

このように，混合表示の統計演算子を計算するのに，すでに 14・1 項で得られた関数 (14・9) が必要になってくる.

(14・9)，(14・11) を用いれば，

$$\rho(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N, \boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N)$$
$$=\frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}\mathrm{e}^{-[H(p,x)-F]/\theta}\sum_{\mathcal{P}}(\pm 1)^{\mathcal{P}}\mathrm{e}^{(i\mathcal{P}/\hbar)(px)}(1+w_1\hbar+w_2\hbar^2+\cdots) \quad (14\cdot 22\ \mathrm{a})$$

が得られる．ここで，w_1, w_2 は (14・15) に与えられている．(14・22 a) の第 1 項のみを残すと，あまり意味のない位相因子までをふくめて古典的な分布関数が得られる：

$$\rho(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N, \boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N)=\frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}\mathrm{e}^{-[H(p,x)-F]/\theta}\mathrm{e}^{(i/\hbar)(px)},$$
$$|\rho(x, p)|\mathrm{d}x\,\mathrm{d}p=\mathrm{e}^{-[H(p,x)-F]/\theta}\mathrm{d}\Gamma. \quad (14\cdot 23)$$

このような位相因子の出現を避けるために，Wigner[12] はやや異なった混合表示の演算子の定義法を提案した．彼は関数

$$f(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N, \boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\int\rho\Big(\boldsymbol{x}_1+\frac{\boldsymbol{\xi}_1}{2}, \cdots,$$

$$\boldsymbol{x}_N+\frac{\boldsymbol{\xi}_N}{2}, \boldsymbol{x}_1-\frac{\boldsymbol{\xi}_1}{2}, \cdots, \boldsymbol{x}_N-\frac{\boldsymbol{\xi}_N}{2}\Big)\exp\Big[\frac{i}{\hbar}\sum_j(\boldsymbol{p}_j\boldsymbol{\xi}_j)\Big]\mathrm{d}\boldsymbol{\xi}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{\xi}_N \quad (14\cdot 24)$$

を導入した．この関数のすべての x，または，すべての p に関する積分は，x 表示と p 表示での密度行列対角化要素を与える：

$$\int f(x, p)\mathrm{d}p=\rho(x, x), \qquad \int f(x, p)\mathrm{d}x=\rho(p, p). \qquad (14\cdot 25)$$

ここで，$x=(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N)$，$p=(\boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N)$ である．式 (14・25) は変数 $\boldsymbol{x}_i-(\boldsymbol{\xi}_i/2)=\boldsymbol{x}_i'$，$\boldsymbol{x}_i+(\boldsymbol{\xi}_i/2)=\boldsymbol{x}_i''$ の置換によって得られる．

もちろん関数 $f(x, p)$ を座標と運動量の分布関数とみなしてはならない．ただその積分が座標と運動量の分布関数を与えるだけで，この関数自体は負にもなりえて確率密度の意味をもたない．

Wigner[12] 自身が示したように，混合ウィグナー表示での統計演算子 $f(x, p)$ を用い，古典統計への極限移行を論ずることができる．

これまで考察してきたように，ギブスの量子力学のカノニカル集団は $\hbar\to 0$ のとき古典的なカノニカル集団に移る．系がギブスの平衡集団によって表わされるとき，量子的なポアソン括弧の古典的なそれへの移行と，統計演算子の分布関数への移行に関するより一般的な問題を考えることもできよう．この問題は文献 28 で扱われていて，そこではポアソンの量子括弧が $\hbar\to 0$ のとき古典的なそれに移行するが，量子的対称性（変数の 1 グループだけの置換に関する）は古典的対応をもたないので，極限移行は古典的対称性をもつ統計演算子，すなわち，変数 $\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N$ と $\boldsymbol{x}_1', \cdots, \boldsymbol{x}_N'$ の二つのグループの同時置換に関して対称である統計演算子だけに対して行なわれなければならない．

この問題は実際に量子力学から古典力学への極限移行に関係するが，ここではこれ以上ふれない．

III 力学的摂動によって引き起こされる不可逆過程

15. 外部の力学的摂動に対する系の応答

これまでは平衡過程だけを考察してきたが，この章では非平衡の不可逆過程の研究に進む．

不可逆過程理論の基本的な問題の一つは，平衡を乱すさまざまな摂動が統計集団に及ぼす影響を調べることである．外部パラメタの影響については，すでに，平衡統計力学を扱ったI, II章の5, 11節で熱力学等式を導くときに調べた．その場合には，パラメタの変化が無限に緩やかな準静的なものであると仮定し，どの時刻でも系は統計平衡にあるとみなすことができた．不可逆過程においても外部パラメタの変化を考えるのであるが，それはもはや無限に緩やかとするわけにはゆかない．

非平衡集団は，たとえば，何かある外部過程が起こり，平衡集団（ギブス分布のいずれかによって記述できる）に影響を与え，それを指定するあるパラメタ（体積，粒子数，温度，化学ポテンシャル）の変化を引き起こすことによってつくり出される．これらの擾乱，あるいは，摂動の原因は，系の体積を変えたとき系になされる仕事（温度あるいは化学ポテンシャルが異なる），他の集団との相互作用，系の粒子に直接作用するある外部場をスイッチ・オンすることなどである．この最後の場合，すなわち，力学的摂動によって引き起こされる不可逆過程がこの章の主題である．不可逆過程が起こるメカニズムを解明することは，この場合がいちばんやさしい．

分布関数（あるいは統計演算子）に対して外部パラメタの変化が及ぼす影響は，一般に直接的ではなく間接的である．外部パラメタの変化は，統計的に非平衡状態をつくり出すが，その状態は，それを妨害するものがない限り，平衡状態にもどろうとする．摂動が外部場によって引き起こされる場合に限って，それは直接，分布関数に影響する．この場合の研究が比較的簡単であるのはこの理由による．

用語について少し注意事項を述べる．巨視的な熱力学では，系になされる仕事，たとえ

ば，ピストンを動かして体積を変えるときになされる仕事は系への力学的作用（力学的接触）とよばれる．これに対し，温度の異なる他の熱力学系との接触によって引き起こされる摂動は熱的作用（熱的接触）とよばれる．考える系との間に物質粒子の交換が可能な粒子源との（物質的）接触も，このタイプに属する．不可逆過程の統計熱力学では，これらといくぶん異なった用語が用いられる．**力学的摂動**というときには，それは，外部場の作用を表わし，かつそれに対応する系と場との相互作用エネルギーとしてハミルトニアンにつけ加えられるある付加項によって完全に記述されるような摂動を意味する．久保[1-4]の用語にしたがうと，上述のように表わせない摂動が**熱的摂動**とよばれる．今後，本書ではこの用語にしたがう．体積（あるいは実際の外部場と共役でないような他のパラメタ）の変化によって系になされる仕事は，本書の用語では熱的摂動の範疇に入る．

仮想的外場を導入すれば[5-9]，熱的摂動を形式的にいくつかの力学的摂動の結果として表わすことができる場合もある．たとえば，拡散流は補助的な重力場あるいは遠心場を印加した結果とみなされるし[5]，粘性流は容器の壁が動いた結果である[5]．この容器の運動の性質によって変位粘性[5]，あるいは容量粘性[6]が得られる．一般相対論によると，重力場のもとでは統計平衡状態でも，温度は一様でないので，温度の非一様性を考慮するために補助的な重力場を導入することもできる[7]．

熱的摂動を力学的摂動で置き換えるのは単に便宜的なものにすぎないことに注意しなければならない．実際問題として，容器の壁の運動は分子によって瞬間的に伝えられはしないから，その運動の影響は間接的である．容器の壁の運動は非平衡状態をつくり出し，その状態が音速で広がるのであるから，これを外部場の作用として正確に表わすことはできない．しかし，パラメタの変化が十分緩やかであるならば，このような類推は，それをあまり文字通りに受け取らない限りにおいて，妥当な結果を導き，非常に有用である．このことは，力学的摂動と熱的摂動が同様の輸送過程を引き起こすことに基づく．

さて，これから力学的摂動に対する統計的な系の線形応答に関する議論に移ろう．

15・1　系の線形応答（古典統計の場合）

時間に依存する外部摂動に対する統計集団の応答は，古典的な場合も量子的な場合もこれを調べるのは容易である[1-14]．この応答は遅延グリーン関数理論と密接に結びついている[12-15]．この問題をまず古典統計力学に基づいて調べる．（量子的な場合については次の15・2項で扱う．）

時間に依存しないハミルトニアン $H(p, q)$ をもつ系の統計集団を考えよう．ここに，q,

p はすべての粒子の座標と運動量の総称で，ハミルトニアンはすべての粒子間の相互作用を含んでいる．時間に依存する外部摂動 $H_t^1(p, q)$ を加えたときの集団の応答を調べる．

力学変数 $H_t^1(p, q)$ は，系と外部場との相互作用エネルギーを表わす．下つき変数 t は摂動が時間にあらわに依存することを示すためにつけた．さらに，運動方程式に基づく粒子の座標と運動量の時間発展 $q(t)$, $p(t)$ を通して，この摂動は時間に陰に依存する．

系と，系と場との相互作用を表わす全ハミルトニアンは，

$$H(p, q)+H_t^1(p, q) \tag{15・1}$$

である．相互作用 $H_t^1(p, q)$ を引き起こす外部場は与えられたものと仮定するから，それ自身その原因となる外部系のハミルトニアンはここでは必要ない．

$t=-\infty$ のとき，外部摂動は存在しないと仮定する．すなわち，

$$H_t^1(p, q)|_{t=-\infty}=0. \tag{15・1 a}$$

摂動 $H_t^1(p, q)$ は，多くの場合次のような和の形で表わされる：

$$H_t^1(p, q)=-\sum_j B_j(p, q)F_j(t) \tag{15・2}$$

ここに，$F_j(t)$ は粒子の座標と運動量に依存しない時間の関数で，外部の駆動力である．$B_j(p, q)$ は時間に依存しない力学変数で，場 $F_j(t)$ に共役である．

周期的摂動を断熱的にスイッチ・オンする場合には，

$$H_t^1(p, q)=\sum_\omega e^{\varepsilon t-i\omega t}B_\omega(p, q) \qquad (\varepsilon>0) \tag{15・2 a}$$

と書くことができるが，ここに，ε は無限小の正数であり，エネルギー H_t^1 は実数なので $B_\omega=B_{-\omega}^*$ である．周期関数を瞬間的にスイッチ・オンするときには，

$$H_t^1(p, q)=\begin{cases} 0 & (t<t_0), \\ \sum_\omega e^{-i\omega t}B_\omega(p, q) & (t\geq t_0) \end{cases} \tag{15・3}$$

である．

分布関数はリウヴィル方程式（2・11）を満たす：

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\{H+H_t^1, f\} \tag{15・4}$$

ここで，$\{\cdots\}$ は，ポアソンの古典的括弧（2・10）である．また，f は初期条件

$$f(t)|_{t=-\infty}=f_0=Q^{-1}(\theta, V, N)e^{-H/\theta}, \qquad Q(\theta, V, N)=\int e^{-H/\theta}d\Gamma \tag{15・5}$$

を満たす．この条件は，$t=-\infty$ で系が統計平衡状態にあり，ギブスのカノニカル分布（3・7）によって表わされることを示している．初期条件（15・5）の f_0 として，ギブスのグランドカノニカル分布をとることもできる：

$$f(t)|_{t=-\infty}=f_0=Q^{-1}(\theta,\ \mu,\ V)\mathrm{e}^{-(H-\mu N)/\theta},$$
$$Q(\theta,\ \mu,\ V)=\sum_N\int\mathrm{e}^{-(H-\mu N)/\theta}\mathrm{d}\Gamma_N. \qquad (15\cdot 5\,\mathrm{a})$$

リウヴィル方程式（15・4）と初期条件（15・5）あるいは（15・5a）によって，任意の時刻 t における分布関数 $f(t)$ は完全に決まる．

統計的な系の力学的摂動に関する問題をこのように設定することは，ちょっと考えてそう思われるほど自明のことではない．初期条件（15・5）は，系が遠い過去に熱源と統計平衡状態にあったことを示しているが，リウヴィル方程式（15・4）を用いていることは，ハミルトニアン（15・1）がこの系だけに関するものであるから，それ以後，熱源の影響は考慮されないことを意味する．すなわち，$t=-\infty$ で外部摂動 H_t^1 が断熱的に加えられ，そこで熱源が取り除かれ，そして系は自己のハミルトニアンと外部摂動だけで記述されるような独自の発展をすると考えられているのである．この解釈は十分ではない．熱源を取り除くことは現実的な物理的操作ではない．もし外部摂動が大きければ，熱源を取り除いたあと十分長い時間がたつと，$t=-\infty$ のとき系が熱源と統計平衡にあったということは重要でなくなり，系は強い非平衡状態になる．この場合，平衡状態を0次近似として用いるのは有効でない．

熱源は取り除かず，系のハミルトニアンに系と熱源との相互作用を表わす付加的な小さい項が含まれている，という他の解釈もありうる（Bernard, Callen[11]）．その系と熱源の相互作用は明確には書かれていないが，この相互作用によって系の状態の間に何か確率的な遷移が起こり，それによって十分に長い時間の間には，系は初期状態の詳細を忘れていく．しかし，この説明も，熱源の影響が本質的には全然考慮されていないので十分とはいえない．この熱源の影響をいかに考慮するかについてはIV章と付録IIとIIIで扱う．

ここでの批判的意見は，主に，強く非平衡であるような状態に関するものである．$f(t)$ が f_0 とあまり違わない弱い非平衡状態では，力学的摂動を上述のように取り扱うことに問題はない．ここで論ずるのはそのような場合である．

初期条件（15・5），あるいは（15・5a）に対する方程式（15・4）の解を調べよう．変換式

$$f_1=\mathrm{e}^{-itL}f \qquad (15\cdot 6)$$

によって関数 f から f_1 に移す．ここで，L はリウヴィル演算子，すなわち，（2・14a），（2・16）の微分演算子である：

$$iLf\equiv\{H,\ f\}. \qquad (15\cdot 7)$$

e^{-itL} は座標と運動量 $q(0), p(0)$ の任意の関数に作用して，それを初期条件

$$q(t)|_{t=0}=q(0), \qquad p(t)|_{t=0}=p(0)$$

を満たすハミルトン方程式の解である $q(t), p(t)$ の関数に変換する［(2・21 a) に対する注意を参照のこと].

(15・6) を変換すると，リウヴィル方程式は,

$$\frac{\partial f_1}{\partial t}=e^{-itL}\{H_t^1,\ e^{itL}f_1\}$$

の形をとる．発展演算子 e^{-itL} が H_t^1 と $e^{itL}f_1$ に作用することを考慮して，この方程式を,

$$\frac{\partial f_1}{\partial t}=\{H_t^1(t),\ f_1\} \tag{15・8}$$

の形に書く*．ここで,

$$H_t^1(t)=e^{-itL}H_t^1 \tag{15・9}$$

は，量子力学におけるハイゼンベルク表示の古典力学的対応である．式 (15・8) には初期条件

$$f_1(t)|_{t=-\infty}=f_0 \tag{15・10}$$

を補足する必要がある．この初期条件は，f_0 がリウヴィル方程式の積分なので，$e^{itL}f_0=f_0$ である．この関係と (15・5), (15・5a) から (15・10) が導かれる．式 (15・8) は右辺に摂動エネルギー $H_t^1(t)$ しか含まないので，摂動が小さいときの系のふるまいを調べるのに有効である.

式 (15・8) と初期条件 (15・10) は，一つの積分方程式の形で書いた方が便利である†:

$$f_1(t)=f_0+\int_{-\infty}^{t}\{H_{t'}^1(t'),\ f_1(t')\}dt' \tag{15・11}$$

あるいは

$$f(t)=f_0+\int_{-\infty}^{t}e^{i(t-t')L}\{H_{t'}^1,\ f(t')\}dt'. \tag{15・11 a}$$

摂動 H_t^1 が小さければ，(15・11 a) の解は f_0 を 0 次近似として逐次近似で求められる．1 次近似では

$$f(t)=f_0+\int_{-\infty}^{t}\{H_{t'}^1(t'-t),\ f_0\}dt' \tag{15・12}$$

が得られる．ここで，ポアソン括弧は

---

* (訳注) 以下 (15・16) までの叙述はいささか混乱を招きそうである．巻末訳者付録を参照されたい.

† (訳注) 式 (15・11) のポアソン括弧の意味は少々わかりにくい.

$$\{H_t^1, f_0\}=\frac{\partial H_t^1}{\partial q}\frac{\partial f_0}{\partial p}-\frac{\partial H_t^1}{\partial p}\frac{\partial f_0}{\partial q}$$

である．この式の右辺は，全粒子についての和を略記したものである．ここで，

$$\{H_t^1, f_0\}=-\beta\{H_t^1, H\}f_0, \qquad \beta=\frac{1}{\theta} \tag{15・13}$$

に注意して，(5・12) を

$$f(t)=f_0\left(1-\beta\int_{-\infty}^{t}\{H_{t'}^1(t'-t), H\}\mathrm{d}t'\right) \tag{15・14}$$

の形に書く．

(15・12) あるいは (15・14) を使うと，H_t^1 に関する1次の近似として，任意の力学変数 $A(p, q)$ の平均値が計算できる：

$$\langle A\rangle=\int A(p, q)f(p, q, t)\mathrm{d}\Gamma, \qquad ここに, \qquad \mathrm{d}\Gamma=\frac{\mathrm{d}p\mathrm{d}q}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \tag{15・15}$$

(15・12) を (15・15) に代入し，時間で積分すると

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0+\int_{-\infty}^{t}\langle\{A, H_{t'}^1(t'-t)\}\rangle_0\mathrm{d}t' \tag{15・16}$$

が得られる．ここで

$$\langle\cdots\rangle_0=\int\cdots f_0\mathrm{d}\Gamma$$

は平衡分布関数についての平均である．

式 (15・16) は，古典統計系の力学的摂動に対する応答の問題に，原理上の解を与える．(15・16) の右辺は異なる時刻での力学変数を含んでおり，力学的問題の解を必要とするので，それを実際に計算することは簡単な問題ではない．いろいろな場合があるが，小さいパラメタを含む系についてはそのような計算を遂行することができる．

式 (15・16) は，A の平均値の可変摂動 $H_{t'}^1$ に対する遅延応答を表わす．摂動の影響は $t'\leq t$ のとき，すなわち，過去の時刻においてのみ実際的な意味をもつので，この応答は因果的な性質をもつ．

階段関数 $\theta(t-t')$

$$\theta(t)=\begin{cases}1 & (t>0),\\ 0 & (t<0)\end{cases} \tag{15・17}$$

を導入して (15・16) の積分を形式的に $+\infty$ まで広げると，(15・16) は

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0+\int_{-\infty}^{\infty}\langle\langle AH_{t'}^1(t'-t)\rangle\rangle\mathrm{d}t' \tag{15・18}$$

という便利な形に書かれる．ここに，

$$\langle\!\langle AB(t'-t)\rangle\!\rangle=\theta(t-t')\langle\{A,\ B(t'-t)\}\rangle_0=\theta(t-t')\langle\{A(t),\ B(t')\}\rangle_0 \qquad (15\cdot19)$$

は，古典統計力学における**遅延2時間グリーン関数**である．

(15・19) の最後の等式は，統計平衡状態に関する力学変数の積の平均値 $\langle A(t)B(t')\rangle_0$ (あるいは，これに対応するポアソン括弧) が時間変数の差のみに依存していることと関係している．異なる時刻で取り出された力学変数の積の平均値が時間の差のみに依存することは，定常確率過程の理論でよく知られている定常の条件である[16,17]．この条件は，定常な場合に，時間相関関数は，時間の原点の選び方に依存しないこと，すなわち，

$$\langle A(t+\tau)B(t'+\tau)\rangle=\langle A(t)B(t')\rangle$$

であることを意味する．ここで，特に，$\tau=-t$ とおくと，

$$\langle A(t)B(t')\rangle=\langle AB(t'-t)\rangle$$

が得られる．ここでは平均は定常状態に関して行なわれる．

平衡状態に関して平均値を求めるときのこの性質は，直接，容易に証明できる．定義により，

$$\langle A(t_1)B(t_2)\rangle_0=Q^{-1}\int e^{-\beta H(p,q)}A(p(t_1),\ q(t_1))B(p(t_2),\ q(t_2))\frac{dp(0)dq(0)}{N!h^{3N}}$$

であるが，ここで，

$$p(t)=e^{-itL}p(0), \qquad q(t)=e^{-itL}q(0)$$

である．リウヴィルの定理 (2・2)

$$dp(0)dq(0)=dp(t_1)dq(t_1)$$

を使って，右辺の積分を次の形に変換できる：

$$Q^{-1}\int e^{-\beta H(p,q)}A(p(t_1),\ q(t_1))B(p(t_2),\ q(t_2))\frac{dp(t_1)dq(t_1)}{N!h^{3N}}.$$

新しい積分変数 $p'=p(t_1)$, $q'=q(t_1)$ を用いれば，

$$\begin{aligned}\langle A(t_1)B(t_2)\rangle_0&=Q^{-1}\int e^{-\beta H(p',q')}A(p',\ q')B(p'(t_2-t_1),\ q'(t_2-t_1))\frac{dp'dq'}{N!h^{3N}}\\&=\langle AB(t_2-t_1)\rangle_0\end{aligned}$$

が得られる．なぜなら

$$p(t_2)=e^{-i(t_2-t_1)L}p(t_1)=e^{-i(t_2-t_1)L}p',$$
$$q(t_2)=e^{-i(t_2-t_1)L}q(t_1)=e^{-i(t_2-t_1)L}q'$$

であり，かつ，$H(p,\ q)$ は運動積分だからである．

このようにして望み通りの性質が証明され，外部の力学的摂動が力学変数の平均値に及ぼす影響が，その力学変数を摂動と結びつけている遅延グリーン関数によって記述できる

ことがわかった.

量子統計の場合について Bogolyubov と Tyablikov[15] によって導入された遅延グリーン関数（15・19）は，物理的な意味が明瞭なのと，簡単な解析性のために[12-15]，平衡系および非平衡系の統計力学に適用するのにたいへん便利なものである（16 節参照）. また，それは古典統計力学でも有効である[18-20].

遅延グリーン関数の物理的な意味は，瞬間的な δ 型の摂動

$$H_t^1 = B\delta(t-t_1) \tag{15・20}$$

が力学的量 A の平均値に及ぼす影響を考えれば，明らかである.（15・20）を（15・18）に代入すれば，

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle_0 + \langle\!\langle AB(t_1-t)\rangle\!\rangle = \langle A\rangle_0 + \langle\!\langle A(t)B(t_1)\rangle\!\rangle \tag{15・21}$$

が得られる. すなわち，遅延グリーン関数は，δ 型の摂動を瞬間的に時刻 t_1 で加えたことによって時刻 t で生ずる A の平均値の変化分に等しい.

（15・14）を使うと，式（15・18）の別の形が得られる：

$$\begin{aligned}\langle A\rangle &= \langle A\rangle_0 - \frac{1}{\theta}\int_{-\infty}^{t}\langle A\dot{H}_{t'}^{1}(t'-t)\rangle_0 \mathrm{d}t' \\ &= \langle A\rangle_0 + \frac{1}{\theta}\int_{-\infty}^{t}\langle \dot{A}(t-t')H_{t'}^{1}\rangle_0 \mathrm{d}t' \qquad (\theta=\beta^{-1})\end{aligned} \tag{15・22}$$

ここで，

$$\dot{A} = \{A, H\}$$

である.

（15・22）の最後の等式は定常の条件から導かれる：

$$\langle A\dot{H}_{t'}^{1}(t'-t)\rangle_0 = -\langle \dot{A}(t-t')H_{t'}^{1}\rangle_0. \tag{15・23}$$

統計平衡状態に関する力学変数の積の平均は，時間の差のみに依存するから，

$$\langle AH_{t'}^{1}(t'-t)\rangle_0 = \langle A(t-t')H_{t'}^{1}\rangle_0.$$

この両辺を t で微分すれば式（15・23）が得られる.

したがって，摂動 H_t^1 の影響による A の平均値の変化は，線形近似としては，A と $\dot{H}_t^1$，あるいは，$\dot{A}$ と H_t^1 との時間相関関数によって決定される.

外部摂動が（15・2）の形をもつとすれば，式（15・18），（15・22）は，それぞれ，次のように書ける：

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle_0 - \sum_j \int_{-\infty}^{\infty}\langle\!\langle A(t)B_j(t')\rangle\!\rangle F_j(t')\mathrm{d}t', \tag{15・24}$$

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle_0 + \sum_j \frac{1}{\theta}\int_{-\infty}^{t}\langle A(t)\dot{B}_j(t')\rangle_0 F_j(t')\mathrm{d}t'. \tag{15・24 a}$$

系の線形応答に対するこれらの関係式は**久保の公式**とよばれる．

久保はリウヴィル方程式と $t=-\infty$ での平衡条件から出発して，外部摂動を加えたときの古典系，および，量子系の応答を詳細に研究した[1,3,4]．しかし，久保の公式に似た関係式は，それ以前にも特殊な場合について得られている．たとえば，Kirkwood[21] は古典的な場合のブラウン粒子の抵抗係数を，その粒子に作用する力の相関関数を通して表わした*（26節参照）．また，Callen と Welton[22] は線形の散逸過程について感受率（あるいは運動論的係数）と平衡におけるゆらぎとの間の関係に関するナイキストの一般定理を証明した．その定理については17節で検討する．久保の大きな業績は，これらの公式を最も一般的に証明し，線形散逸過程理論に広く適用し，そして，物理学者の注意をそれらの公式に向けさせたことにある†．

久保の関係式の著しい特徴は，それらが統計平衡状態に関する平均の形で非平衡を表わしており，きわめて一般的な性質をもつ点である．

周期的摂動（15・2a）を断熱的に加えた場合，式（15・18）は

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0+\sum e^{\varepsilon t-i\omega t}\langle\!\langle AB_\omega\rangle\!\rangle_\omega \qquad (15\cdot 25)$$

となる．ここで，

$$\langle\!\langle AB_\omega\rangle\!\rangle_\omega=\int_{-\infty}^{\infty} e^{\varepsilon t-i\omega t}\langle\!\langle AB_\omega(t)\rangle\!\rangle dt \qquad (15\cdot 25\,a)$$

は遅延グリーン関数のフーリエ成分である‡．

外部摂動が周波数 ω の調和振動を一つだけ含むものとする．すなわち，

$$H_t^1=-F\cos\omega t\, e^{\varepsilon t}B \qquad (15\cdot 26)$$

ここで，F は周期的な力の振幅で，座標と運動量に依存しない．B は力学変数である．

---

*（訳注）カークウッドの式は近似式に過ぎず，線形応答理論で厳密に導かれたいわゆる久保の公式とは質的段階を異にするものである．

† シュレーディンガー方程式から出発したキャレンとウェルトンの方法[22]や，量子的移行の理論は，17・5項で証明されるように久保の方法より応用範囲が狭い．

‡ グリーン関数のフーリエ成分（15・25a）の規格化は文献12のそれとは因子 2π だけ異なる．
（訳注）二つの力学量，X, Y について量子力学的な相関関数を

$$\langle X;\, Y\rangle\equiv\frac{1}{\beta}\int_0^\beta \langle e^{\lambda H}Xe^{-\lambda H}Y\rangle_0 d\lambda$$

として定義することができる．これは久保によって**カノニカル相関**とよばれた．$\hbar\to 0$ の古典的極限ではこれは単に XY の平衡分布関数での平均に帰する．量子的な場合に，XY は必ずしも YX に等しくないから $\langle XY\rangle_0\neq\langle YX\rangle_0$ であるが，カノニカル相関は対称性

$$\langle X;\, Y\rangle=\langle Y;\, X\rangle$$

を満たす．（15・50）は

$$\langle A\rangle-\langle A\rangle_0=\beta\int_{-\infty}^{t}\langle H_{t'}^1(t');\, \dot{A}(t)\rangle dt'$$

と書かれる．後に，（17・44a）で，この相関関数が導入され，$\langle X;\, Y\rangle$ のかわりに (X, Y) と記されている．

このとき，線形応答は

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0+\mathrm{Re}\{\kappa(\omega)F\mathrm{e}^{-i\omega t+\varepsilon t}\} \qquad (15\cdot 27)$$

となる．ここで，Re は式の実数部で，$\kappa(\omega)$ は一般的な複素感受率である：

$$\kappa(\omega)=-\langle\!\langle AB\rangle\!\rangle_\omega, \qquad \text{ここに,} \qquad \langle\!\langle AB\rangle\!\rangle_\omega=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-i\omega t+\varepsilon t}\langle\!\langle AB(t)\rangle\!\rangle\mathrm{d}t. \qquad (15\cdot 28)$$

これは感受率に対する久保の公式である．式（15・27），（15・28）は，遅延グリーン関数のフーリエ成分が，A の平均値に及ぼす摂動（15・26）の影響を表わす一般的な複素感受率の意味をもつことを示している．

複素感受率（15・28）を計算するときには，二つの極限操作，すなわち，統計的平均を計算するとき現われる統計力学に一般的な熱力学的極限 $V\to\infty$（V/N=一定）と，$\varepsilon\to 0$ の極限操作をとらなければならない．結果は，これら二つの極限操作がどんな順序でなされたかに依存する．その正しい極限操作の順序は，はじめ $V\to\infty$ を，次に $\varepsilon\to 0$ をとることである*.

平衡系の統計熱力学で，熱力学的極限 $V\to\infty$, V/N=一定の存在が常に仮定されるのと同様に，非平衡の統計熱力学では，式（15・28）に対し，はじめ $V\to\infty$ で，のちに $\varepsilon\to 0$ をとった極限が存在すると仮定する．われわれは，これを (V,ε) 極限とよぶ．しかし，相互作用ポテンシャルについてのある制限のもとに，熱力学的極限の存在が証明されるのに対し（Ⅰ章の文献 13-17 を参照），(V,ε) 極限の存在は数学的に厳密には証明されていない．本章の 15・4 項と 17・4 項でもう一度この極限操作の順序について考える．

15・2　系の線形応答（量子統計の場合）

時間に依存しないハミルトニアン H をもつ系の量子統計集団が，時間に依存する外部摂動を受けたときに示す応答を調べよう．

外部摂動を考慮したときの系の全ハミルトニアンは，

$$H+H_t^1 \qquad (15\cdot 29)$$

である．ここに，H_t^1 は，粒子系と外部場との相互作用演算子である．粒子と相互作用を行なう外部場自体のハミルトニアンは，外場を与えられたものみなしているので，（15・29）に含まれていない．

前と同様，$t=-\infty$ のとき外部摂動は消える．すなわち，

---

* 付録Ⅰの量子力学的散乱の問題の応用例のところで（そこでは体積が V の役割を果たし，固有関数が規格化されている），このような極限操作の順序はシュレーディンガー方程式の先進的解を除外することに対応する．

$$H_t^1|_{t=-\infty}=0 \tag{15・29 a}$$

と仮定する．

摂動 H_t^1 は，多くの場合

$$H_t^1=-\sum_j B_j F_j(t) \tag{15・30}$$

のように表わされる．ここで，$F_j(t)$ は時間による C 数*の関数で，外部の駆動力である．B_j は時間にあらわに依存しない演算子で，場 $F_j(t)$ に共役である．(15・30) は古典的な場合の (15・2) にあたる．

周期的摂動を断熱的に加えるとすれば，

$$H_t^1=-\sum_\omega \mathrm{e}^{\varepsilon t-i\omega t}B_\omega \qquad (\varepsilon>0). \tag{15・30 a}$$

ここに，ε は無限小の正数，B_ω は時間にあらわには依存しない量子力学演算子である．エルミート性 (15・30 a) より，$B_\omega{}^+=B_{-\omega}$ となる．

統計演算子 ρ はリウヴィルの量子方程式 (8・6)

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=[H+H_t^1,\ \rho] \tag{15・31}$$

と初期条件

$$\rho|_{t=-\infty}=\rho_0=Q^{-1}(\theta,\ V,\ N)\mathrm{e}^{-H/\theta} \tag{15・32}$$

を満たす．条件 (15・32) は，$t=-\infty$ で系が統計平衡状態にあり，ギブスのカノニカル集団 (9・14) によって表わされることを示している．初期条件として，ギブスのグランドカノニカル集団 (9・42) をとることもできる：

$$\rho|_{t=-\infty}=\rho_0=Q^{-1}(\theta,\ \mu,\ V)\mathrm{e}^{-(H-\mu N)/\theta}. \tag{15・32 a}$$

カノニカル変換

$$\rho_1=\mathrm{e}^{iHt/\hbar}\rho\mathrm{e}^{-iHt/\hbar} \tag{15・33}$$

によって統計演算子 ρ から ρ_1 に移す．このとき，リウヴィルの量子方程式は

$$i\hbar\frac{\partial\rho_1}{\partial t}=[H_t^1(t),\ \rho_1] \tag{15・34}$$

に変換され†，初期条件は

$$\rho_1|_{t=-\infty}=\rho_0 \tag{15・35}$$

となる．ここに，

$$H_t^1(t)=\mathrm{e}^{iHt/\hbar}H_t^1\mathrm{e}^{-iHt/\hbar} \tag{15・36}$$

---

* 量子力学の用語では，演算子構造をもたない量が C 数とよばれる．

† (訳注) $U=\mathrm{e}^{itH/\hbar}$ として $\rho_1=U\rho U^{-1}$, $U[H_t^1,\rho]U^{-1}=[UH_t^1U^{-1},\ U\rho U^{-1}]$

はハミルトニアン H のハイゼンベルク表示の摂動演算子であるが，全ハミルトニアン（15・29）の関係からすれば（15・36）は相互作用表示である．

方程式（15・34）と初期条件（15・35）は，一つの積分方程式の形に書かれる：

$$\rho_1(t)=\rho_0+\int_{-\infty}^{t}\frac{1}{i\hbar}[H_{t'}{}^1(t'),\ \rho_1(t')]\mathrm{d}t' \tag{15・37}$$

あるいは

$$\rho(t)=\rho_0+\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{-iH(t-t')/\hbar}\frac{1}{i\hbar}[H_{t'}{}^1,\ \rho]\mathrm{e}^{iH(t-t')/\hbar}\mathrm{d}t'. \tag{15・37 a}$$

これらの方程式は古典的な場合の（15・11），（15・11 a）に相当する．

摂動 $H_t{}^1$ が小さければ，式（15・37）の解は，ρ_0 を 0 次近似として逐次近似によって得られる．1 次近似では，

$$\rho=\rho_0+\int_{-\infty}^{t}\frac{1}{i\hbar}[H_{t'}{}^1(t'-t),\ \rho_0]\mathrm{d}t' \tag{15・38}$$

である．

ここまでのすべての関係式は，カノニカル分布，あるいはグランドカノニカル分布であるに限らず，ただ ρ_0 が任意の平衡分布（たとえば，ギブスのミクロカノニカル分布）であっても成立する．しかし，ここで ρ_0 をギブスのカノニカル分布（15・32）としよう．

任意の演算子 A に対して成り立つ恒等式

$$[A,\ \mathrm{e}^{-\beta H}]=-\mathrm{e}^{-\beta H}\int_0^{\beta}\mathrm{e}^{\lambda H}[A,\ H]\mathrm{e}^{-\lambda H}\mathrm{d}\lambda \tag{15・39}$$

を用いれば，（15・38）は

$$\rho=\rho_0\left(1-\int_0^{\beta}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\lambda H}\dot{H}_{t'}{}^1(t'-t)\mathrm{e}^{-\lambda H}\mathrm{d}\lambda\mathrm{d}t'\right) \tag{15・40}$$

と書かれる．ここに，

$$\dot{H}_{t'}{}^1(t'-t)=\frac{1}{i\hbar}[H_{t'}{}^1(t'-t),\ H] \tag{15・41}$$

である．恒等式（15・39）は**久保の恒等式**とよばれる．これはすぐ後で証明する［(15・42) 以下を参照］．ρ_0 がギブスのグランドカノニカル分布（15・32a）であっても（15・40）は成り立つが，その場合，

$$\dot{H}_{t'}{}^1(t'-t)=\frac{1}{i\hbar}[H_{t'}{}^1(t'-t),\ H-\mu N] \tag{15・41 a}$$

とおかねばならない．$H_t{}^1$ が N と交換するならば，（15・41 a）は（15・41）に一致する．ρ_0 がミクロカノニカル分布であれば（15・40）は成立しない．

さて，上に用いた久保の恒等式（15・39）を導こう．

$$[A,\ \mathrm{e}^{-\beta H}]=\mathrm{e}^{-\beta H}S(\beta) \qquad (15\cdot42)$$

とおく．ここで，$S(\beta)$ が求めたい演算子である．(15・42) を β で微分し，$S(\beta)$ の微分方程式を得る：

$$\frac{\partial S}{\partial\beta}=-\mathrm{e}^{\beta H}[A,\ H]\mathrm{e}^{-\beta H}$$

ここに，この初期条件は $S|_{\beta=0}=0$ である．初期条件を考慮してこの微分方程式を積分すると，久保の恒等式 (15・39) が得られる．

式 (15・37a)，(15・40) を用いれば，H_t^1 に関する線形近似で，演算子 A によって表現される任意の観測量の平均値

$$\langle A\rangle=\mathrm{tr}(\rho A) \qquad (15\cdot43)$$

を求めることができる．(15・38) を (15・43) に代入し，対角和が演算子の循環的置換に関して不変であることを利用すると

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0+\int_{-\infty}^{t}\frac{1}{i\hbar}\langle[A(t),\ H_{t'}^1(t')]\rangle_0\mathrm{d}t' \qquad (15\cdot44)$$

が得られる．ここで，

$$A(t)=\mathrm{e}^{iHt/\hbar}A\mathrm{e}^{-iHt/\hbar} \qquad (15\cdot45)$$

はハイゼンベルク表示の演算子 A で，

$$\langle\cdots\rangle_0=\mathrm{tr}(\rho_0\cdots) \qquad (15\cdot46)$$

は平衡な統計演算子 (15・32) あるいは (15・32a) に関する平均である．

式 (15・44) は，量子統計集団に摂動 $H_{t'}^1$ を加えたときの演算子 A の平均値の遅延応答である．式 (15・44) は古典統計力学の式 (15・16) と同様な形をもつ．違いはポアソンの古典括弧を量子的なものに置き換え，古典的な平均値を量子的な平均値に置き換えるところだけである．

階段関数 (15・17) を導入し，(15・44) の時間に関する積分を $+\infty$ まで広げて，(15・44) を

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0+\int_{-\infty}^{\infty}\langle\!\langle A(t)H_{t'}^1(t')\rangle\!\rangle\mathrm{d}t' \qquad (15\cdot47)$$

の形に書くと便利である．ここで，

$$\langle\!\langle A(t)B(t')\rangle\!\rangle=\theta(t-t')\frac{1}{i\hbar}\langle[A(t),\ B(t')]\rangle_0 \qquad (15\cdot48)$$

は Bogolyubov と Tyablikov[12-15] によって導かれた，量子統計力学での遅延2時間グリーン関数である．

公式 (15・47)，(15・48) は古典統計力学の式 (15・18)，(15・19) に類似した式であ

る．このように，古典統計の場合と同様，量子統計においても，観測量の平均値に及ぼす外部摂動の影響は，観測量と摂動を結びつける量子的な遅延グリーン関数によって表わされる．

平均値が平衡集団について定義されている限りグリーン関数（15・48）は時間相関関数

$$\langle A(t)B(t')\rangle_0=\langle A(t-t')B\rangle_0=\langle AB(t'-t)\rangle_0 \qquad (15\cdot 48\,\mathrm{a})$$

と同様，時間変数の差 $t-t'$ だけに依存する．このことはトレース記号の中の演算子の循環的置換を利用すれば*，直接簡単に確かめられる．実際，

$$\langle A(t)B(t')\rangle=Q^{-1}\,\mathrm{tr}\,[\mathrm{e}^{-\beta H}\mathrm{e}^{iHt/\hbar}A\mathrm{e}^{-iH(t-t')/\hbar}B\mathrm{e}^{-iHt'/\hbar}]$$
$$=Q^{-1}\,\mathrm{tr}\,[A\mathrm{e}^{iH(t'-t)/\hbar}B\mathrm{e}^{-iH(t'-t)/\hbar}\mathrm{e}^{-\beta H}]=\langle AB(t'-t)\rangle$$

である．この関係式は，グランド集団に関する平均の場合も成立するが，そのときは H を $H-\mu N$ にかえる必要がある．

量子的な遅延グリーン関数の物理的意味は，古典的な場合と同様である．（15・20）の δ 型摂動を瞬間的に加えたとき，グリーン関数

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0+\langle\!\langle A(t)B(t_1)\rangle\!\rangle \qquad (15\cdot 49)$$

は観測量 A の平均値に対する影響を与える．

古典統計の場合と同様，平均値に対する摂動の影響は，時間相関関数によって表わされる．摂動をうけた統計演算子（15・40）を用いると

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0-\int_0^\beta\int_{-\infty}^t \langle \mathrm{e}^{\lambda H}\dot{H}_{t'}{}^1(t')\mathrm{e}^{-\lambda H}A(t)\rangle_0\mathrm{d}\lambda\mathrm{d}t'$$
$$=\langle A\rangle_0+\int_0^\beta\int_{-\infty}^t \langle \mathrm{e}^{\lambda H}H_{t'}{}^1(t')\mathrm{e}^{-\lambda H}\dot{A}(t)\rangle_0\mathrm{d}\lambda\mathrm{d}t' \qquad (15\cdot 50)$$

ここで，（15・22）の場合と同様，定常の条件（15・23）が用いられた．式（15・50）は次のようにも書かれる：

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0-\int_0^\beta\int_{-\infty}^t \langle \dot{H}_{t'}{}^1(t'-i\hbar\lambda)A(t)\rangle_0\mathrm{d}\lambda\mathrm{d}t'$$
$$=\langle A\rangle_0+\int_0^\beta\int_{-\infty}^t \langle H_{t'}{}^1(t'-i\hbar\lambda)\dot{A}(t)\rangle_0\mathrm{d}\lambda\mathrm{d}t'. \qquad (15\cdot 51)$$

（15・51）を線形応答の古典的な式（15・22）と比較してみる．形式的に $\hbar=0$ とおいて，量子的平均を古典的なもので置きかえると，式（15・51）は式（15・22）になることがわかる．この簡単な法則は，量子的な公式から古典的公式を得るときに用いられる．

---

*（訳注）$\mathrm{tr}\,AB\cdots JK=\mathrm{tr}\,KAB\cdots J$．ただし，これは常に成り立つとは限らない．巻末の訳者付録参照．

式（15・47），（15・51）は，量子統計集団の機械的摂動に対する線形応答の表式を，グリーン関数，あるいは，量子的時間相関関数によって与えるものである．式（15・30）の外部摂動に対して，それらは

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0-\sum_j\int_{-\infty}^{\infty}\langle\langle A(t)B_j(t')\rangle\rangle F_j(t')\mathrm{d}t',$$

$$\langle A\rangle=\langle A_0\rangle+\sum_j\int_{-\infty}^{t}\int_0^{\beta}\langle \mathrm{e}^{\lambda H}\dot{B}_j(t')\mathrm{e}^{-\lambda H}A(t)\rangle_0 F_j(t')\mathrm{d}t'\mathrm{d}\lambda \qquad (15\cdot 51\,\mathrm{a})$$

の形で書ける． これらは古典統計力学の式（15・24），（15・24a）に相当し，量子系の線形応答に対する**久保の公式**である．

系の線形応答の式（15・51a）は，しばしば，

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0+\sum_j\int_{-\infty}^{t}\varphi_{AB_j}(t-t')F_j(t')\mathrm{d}t'$$

の形で表わされることもある．ここで，

$$\varphi_{AB_j}(t-t')=\int_0^{\beta}\langle \mathrm{e}^{\lambda H}\dot{B}_j(t')\mathrm{e}^{-\lambda H}A(t)\rangle_0\mathrm{d}\lambda\equiv\beta(\dot{B}_j(t'),\,A(t))$$

は応答関数，あるいは余効関数で，A の平均値に対する摂動の影響を表わしている．この関数は， 応答とよばれることもある． 古典的な極限では， この関数は時間相関関数に移る：

$$\varphi_{AB_j}(t-t')=\beta\langle\dot{B}_j(t')A(t)\rangle_0.$$

応答関数とグリーン関数の違いは不連続な因子 $\theta(t-t')$ だけである．実際，（15・51a）と比較すると

$$\langle\langle A(t)B(t')\rangle\rangle=-\theta(t-t')\varphi_{AB}(t-t')$$

が得られる．応答関数の他に，緩和関数

$$\Phi_{AB}(t)=\int_t^{\infty}\varphi_{AB}(t')\mathrm{e}^{-\varepsilon t'}\mathrm{d}t'$$

を導入することもある．

久保（文献 1, 3, 4 参照）にならってこれらの関数を使い，線形応答理論を展開することができるが，これらの関数は物理的な意味がきわめて明らかな遅延グリーン関数と容易に関係づけられるので，本書の方法のように遅延グリーン関数に基づいて線形応答理論を組み立てた方が簡単である．

15・3　系の非線形応答

外部の力学的摂動に対する統計的な系の非線形応答は， 15・1項，15・2項で線形応答を調べたときと同様の方法で調べられる[1,11]．ここでは量子的な場合に限って考える． 古典的な場合に移るには，量子的なポアソン括弧を古典的なものに換え，量子的な平均化を古典的なものに換えさえすればよい．

量子的リウヴィル方程式（15・31）と初期条件（15・32），あるいは，（15・32a）から出発し，リウヴィル方程式を積分形（15・37）に変換する．（15・37a）を逐次近似すれば統計演算子の一連の摂動展開が得られる[1)]：

$$\rho(t)=\rho_0+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(i\hbar)^n}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{-\infty}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_n\mathrm{e}^{-iHt/\hbar}[H_{t_1}{}^1(t_1)[H_{t_2}{}^1(t_2)\cdots$$
$$\cdots[H_{t_n}{}^1(t_n),\ \rho_0]\cdots]\mathrm{e}^{iHt/\hbar}. \qquad (15\cdot52)$$

また，演算子 A の平均値に対しては，

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(i\hbar)^n}\int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t_1}\cdots\int_{-\infty}^{t_{n-1}}\mathrm{tr}\,\{A(t)[H_{t_1}{}^1(t_1)[H_{t_2}{}^1(t_2)\cdots$$
$$\cdots[H_{t_n}{}^1(t_n),\ \rho_0]\cdots]\}\mathrm{d}t_1\cdots\mathrm{d}t_n. \qquad (15\cdot52\,\mathrm{a})$$

展開式（15・52a）は，摂動 $H_t{}^1$ を加えたときの統計的な系の非線形応答を表わす．

発展演算子 $U(t)$ の運動方程式から出発すると，もっと容易に系の非線形応答の簡単な式が得られる：

$$i\hbar\frac{\partial U(t)}{\partial t}=(H+H_t{}^1)U(t). \qquad (15\cdot53)$$

$H_t{}^1=0$ のとき，式（15・53）の解は

$$U(t)=\mathrm{e}^{-iHt/\hbar}$$

となる．なぜならば，この場合ハイゼンベルク表示（8・17a）が（8・17）の形をとるからである．したがって，式（15・53）に初期条件

$$\mathrm{e}^{iHt/\hbar}U(t)|_{t=-\infty}=1 \qquad (15\cdot53\,\mathrm{a})$$

を加えなければならない．

$U(t)$ が式（15・53）と初期条件（15・53a）を満たすなら

$$\rho(t)=U(t)\rho_0U^+(t) \qquad (15\cdot53\,\mathrm{b})$$

が，リウヴィル方程式（15・31）と初期条件（15・32），あるいは，（15・32a）を満たすことは容易に確かめられる．実際に，（15・53）を考慮して（15・53b）を微分すると，（15・31）が得られる．また，（15・53a）によると，$t\to-\infty$ で $\rho(t)$ は，

$$\mathrm{e}^{-iHt/\hbar}\rho_0\mathrm{e}^{iHt/\hbar}=\rho_0$$

に近づく．すなわち，$\rho(t)$ は初期条件（15・32），または，（15・32a）を満たす．これによって証明は終る．

式（15・53）に左から $\mathrm{e}^{iHt/\hbar}$ を掛けて次の形に変形した方が便利である：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}[\mathrm{e}^{iHt/\hbar}U(t)]=H_t{}^1(t)\mathrm{e}^{iHt/\hbar}U(t). \qquad (15\cdot54)$$

ここで，

$$H_t^1(t)=\mathrm{e}^{iHt/\hbar}H_t^1\mathrm{e}^{-iHt/\hbar} \tag{15・55}$$

はハイゼンベルク表示の摂動エネルギーの演算子である．初期条件（15・53a）を考慮して，(15・54) を $-\infty$ から t までの範囲で t に関して積分すると，$U(t)$ の積分方程式が得られる：

$$U(t)=\mathrm{e}^{-iHt/\hbar}\left[1+\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}H_{t_1}{}^1(t_1)\mathrm{e}^{iHt_1/\hbar}U(t_1)\mathrm{d}t_1\right]. \tag{15・56}$$

ここで，次の演算子

$$U_1(t)=\mathrm{e}^{iHt/\hbar}U(t)$$

を導入する．この演算子は初期条件を

$$U_1(t)|_{t=-\infty}=1$$

とする簡単な積分方程式

$$U_1(t)=1+\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}H_{t_1}{}^1(t_1)U_1(t_1)\mathrm{d}t_1$$

を満たす．この積分方程式を逐次近似で解くと，$U(t)$ の摂動展開が得られる：

$$U(t)=\mathrm{e}^{-iHt/\hbar}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{-\infty}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_nH_{t_1}{}^1(t_1)H_{t_2}{}^1(t_2)\cdots H_{t_n}{}^1(t_n) \tag{15・56 a}$$

時間順序演算子 P を使うと，演算子 $U(t)$ はもっと簡単に書ける．この演算子は時間に依存する演算子の任意の積に作用して，それらの演算子を，左から右に時間をさかのぼる順序に並べる．すなわち，

$$P[A(t_1)B(t_2)\cdots L(t_n)]=A(t_1)B(t_2)\cdots L(t_n)$$

ここに，$t_1>t_2>\cdots>t_n$；$A, B, \cdots, L$ は，たとえば，ハイゼンベルク表示，あるいは，相互作用表示を通して時間に依存する任意の演算子である．P を使うと，（15・56a）の n 次の級数の項を等しい上限の多重積分の形で表わすことができる：

$$\frac{1}{(i\hbar)^n}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{-\infty}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_nH_{t_1}{}^1(t_1)H_{t_2}{}^1(t_2)\cdots H_{t_n}{}^1(t_n)$$
$$=\frac{1}{n!}\frac{1}{(i\hbar)^n}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_nP[H_{t_1}{}^1(t_1)H_{t_2}{}^1(t_2)\cdots H_{t_n}{}^1(t_n)].$$

なぜなら，この等式の右辺の積分は $t_1, \cdots, t_n$ に関して対称で，時間変数の可能な置換数は $n!$ だからである．したがって，量子場の理論でよくやるように[23-26]，発展演算子（15・56a）は順序づけられた P 積の形で表わされる：

$$U(t)=\mathrm{e}^{-iHt/\hbar}P\exp\left[\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}H_{t_1}{}^1(t_1)\mathrm{d}t_1\right]. \tag{15・56 b}$$

(15・53 b) は次のようにあらわな形に書かれる．すなわち，ギブスのカノニカル集団に対しては

$$\rho(t)=U(t)e^{-\beta(H-F)}U^{+}(t) \tag{15・57}$$

また，グランドカノニカル集団に対しては，

$$\rho(t)=U(t)e^{-\beta(H-\mu N-\Omega)}U^{+}(t). \tag{15・57 a}$$

統計演算子 (15・57)，(15・57 a) に対して，もうひとつの式が得られる．演算子 A の任意の関数 $f(A)$ に対し，関係式

$$Uf(A)U^{+}=f(UAU^{+}) \tag{15・58}$$

が成立することに注意しよう．ここで U は任意のユニタリー変換 ($U^{+}U=UU^{+}=1$) 演算子で，たとえば (15・56) である．$U^{+}U=1$ なので，$f(A)$ をテーラー級数に展開し，

$$UA^{n}U^{+}=UAU^{+}UA\cdots UAU^{+}=(UAU^{+})^{n}$$

を考慮すると，(15・58) は容易に証明される．(15・58) を用いると，(15・57)，(15・57 a) のかわりに

$$\rho(t)=\exp\{-\beta[U(t)HU^{+}(t)-F]\} \tag{15・59}$$

あるいは，

$$\rho(t)=\exp\{-\beta[U(t)(H-\mu N)U^{+}(t)-\Omega]\} \tag{15・59 a}$$

が得られる．これらの式と (15・56 b) により，統計演算子の摂動展開 (15・52) が簡単にまとまった形に与えられる．

しかしながら，これまで述べてきた力学的摂動に対する非線形応答理論は，線形応答の理論ほど確立されていない．われわれは，熱源との接触を $t=-\infty$ での初期条件として考察し，系が力場以外のすべての外部作用から孤立しているとして系の発展を調べてきた．実際には，ほとんどすべての場合，系は外部場からエネルギーを受けとり，そのエネルギーを周囲に渡す．このことは，系を大きな系から分けられた部分と解釈すれば，まったく明らかである．

初期時刻に系が熱源と平衡状態にあったと仮定しても，力学的摂動によってこの平衡状態は乱され，外部場では表わしえない熱的摂動が現われる．ただ線形近似においてのみ，力学的摂動と熱的摂動は加法的である．

多数の粒子から成る系は，外部場からエネルギーを受けとり，それを，たとえば，ジュール熱の分配といった形で系内の粒子間に配分する．それは時間に依存した温度で特徴づけられる．たとえば，一定磁場に重ねて周期的な磁場を作用させた場合の磁性体のふるまいに関する多くの実験は，時間に依存したスピン温度を導入することによって記述すること

ができる[27]. 他方，上述の非線形応答は $t=-\infty$ での統計平衡の初期条件に由来するパラメタ $\beta=1/kT$ と μ の平衡値のみを含んでいるから，この理論は，このままの形では，時間に依存した温度の概念を導入するのに適していない．温度の時間的変化は，ふつう，エネルギーと系に働く外部場の仕事とのつり合い条件から，場の作用を断熱的なものとみなして得られるが[27]，しかし，この手続きは技巧的である．文献 28 によれば，スピン系に対して，スピン温度の時間依存性は，非線形応答の理論に基づいて，摂動展開（15・52a）の中から長時間に対して重要となる項を拾い上げて和をとるという方法によってしらべることができる．同様の方法は非線形力学でも行なわれているが，それは永年項を取り出して集める方法である．Ⅳ章では，時間に依存するパラメタを含むリウヴィル方程式の解を求める方法を論ずる*.

非線形応答理論では，外部摂動 H_t^1 とその摂動に対する系の応答 $\langle A\rangle-\langle A\rangle_0$ との間に，必ずしも一意的な関係が存在しないことに注意しよう．このことは，非線形の自動制御系理論との類似に注目して説明するのが最も容易である[29]．非線形の自動制御系の理論の用語でいうと，摂動 H_t^1 は**入力信号**とよばれ，$\langle A\rangle-\langle A\rangle_0$ は**出力信号**とよばれる．フィードバックをもつ非線形の自動制御系では，入力信号と出力信号の間に一意的な関係が存在しないことはよく知られた事実である．統計力学でもフィードバックのメカニズムは存在するので，自動制御系はサイバネティクスだけでなく統計力学でも可能である．たとえば，自励振動は乱流†でも起こりうるし，熱発振のときの非線形音響でも，量子発振器でも起こりうる[31,32]．またこれは化学反応（化学振動）でも起こりうる．この場合，フィードバックのメカニズムは，化学的自己触媒作用（kinetic oscillation）によって，あるいは反応によって放出され反応を促進する熱（thermokinetic oscillation）によってつくり出される[33]．生体の生物学的リズムもまた，周期的な化学過程と関係づけることができる[33]．

自動制御系では，小さい摂動は増大し，初期条件によらずある有限な値にまで達する．同様の状況が非線形のメカニズム[34-36]でも存在し，そこでは振動は初期条件に依存しない極限サイクルへと近づく．

統計力学の非線形応答理論と非線形の自動制御系理論との間の類似性について，少し詳しく説明しよう．

---

* （訳注） 非線形応答の理論は三宅，久保[119]，Keldysh[120]，村山[121]，谷[122]によって論ぜられた．最近，Kalashnikov[123] は（本書下巻のⅣ章に述べられる）非平衡統計演算子の方法を非線形応答の理論に応用し，非平衡グリーン関数を導入した．

† フィードバックのメカニズムは，乱流理論において流体力学的に運動が不安定であるとき，乱流の脈動の成長に限界を与えるために Landau によって導入された[86]．

線形応答の理論では，駆動力 $F(t)$（入力信号）と系の応答 $\Delta A=\langle A\rangle-\langle A\rangle_0$（出力信号）との間の関係は，線形の積分（15・51 a）によって与えられる：

$$\Delta A(t)=\int_{-\infty}^{t} L(t-t')F(t')\mathrm{d}t' \qquad (15\cdot 60)$$

ここに，

$$L(t-t')=-\langle\langle A(t)B(t')\rangle\rangle$$

は遅延グリーン関数である．フィードバックをもつ自励系の非線形理論では，入力信号 $F(t)$ と出力信号 ΔA は，非線形積分方程式

$$\Delta A(t)=\int_{-\infty}^{\infty} L(t,\ t')f\left[F(t')-\int_{-\infty}^{\infty} K(t',\ t'')\Delta A(t'')\mathrm{d}t''\right]\mathrm{d}t' \qquad (15\cdot 61)$$

によって関係づけられている．ここに，関数 $L(t,\ t')$ は系の応答 ΔA を決定し，$K(t',\ t'')$ はフィードバック応答（系の応答の，摂動 F に対する影響）で，$f[\cdots]$ は $f[0]=0$ の非線形変換である．フィードバックのない線形理論，すなわち，

$$f[F(t)]=F(t), \quad L(t,\ t')=L(t-t'), \quad K(t',\ t'')=0$$

では，（15・61）は（15・60）に帰着する．フィードバックをもたない統計集団の応答の非線形理論では $K(t',\ t'')=0$ で，（15・52 a）からわかるように変換 f は非線形の遅延性をもつ．（F の各幅が遅延形の積分を与える．）

正のフィードバックがあるとき，周知のように，非線形積分方程式（15・61）は自己制御系を決定する．同様な過程は，非平衡統計力学でも不安定な状態が引き起こされ，発振が現われるとき可能である．このような過程のモデルとして（15・61）をあげることができる．

フィードバックのある非線形系では，入力信号と出力信号の間に，あらわな関係を得ることはできない．そのような系では，小さい摂動が増大してある値にまで達すると，系はその値の付近でゆらぐ．この場合，受信された信号の統計的性質は，入力信号の与えられた性質によって調べられる．不安定な統計的系に対しても，同様の問題のたて方が必要である．

ここに述べた自己制御系理論と非線形応答理論とのアナロジーは，ふつうの非線形応答理論の限界に注意し，それを能動的媒質の理論としての一般的見地から見直すことが可能であることの示唆に過ぎない．それ以上のものを主張しているのではない．

この項で展開した非線形応答の理論は，それにもかかわらず，独自の適用領域をもつ．それは，力学的摂動の結果生ずる熱的摂動が無視でき，かつ媒質が受動的であるとき，すなわち，フィードバックはなく発振が起らないときである．このような場合は，たとえば，磁気共鳴理論[27,37]，非線形光学[38]，非線形音響学[30]などに起こりうる．

15・4 交流電場の影響，電気伝導度

15・1-15・3 項において摂動の性質にはふれずに，ただ実際の外部場が作用した結果として，摂動 H_t^1 に対する系の線形および非線形の応答を考えてきた．このような摂動は交流電場，磁場あるいは電磁場，さらには重力場によっても引き起こされる．

空間的に一様で，時間的に周期的な交流外部電場

$$\boldsymbol{E}^0(t)=\boldsymbol{E}^0\cos\omega t\, e^{\varepsilon t}=\mathrm{Re}\,(e^{-i\omega t+\varepsilon t}\boldsymbol{E}^0) \tag{15・62}$$

を加えたときの，統計集団に及ぼされる影響を考えよう．

電荷の存在する媒質の中の電場 $\boldsymbol{E}$ は，電荷間のクーロン相互作用から生ずる強い遮蔽効果のために，外部電場とは異なる．電場に対する線形応答理論の公式を導くさいに，外部場と平均場（内部場）との差異に，常に十分な注意が払われているとはいえない[1,4,5,11,12,39]．この問題について詳細は文献 3, 40, 41 を参照されたい．

電気伝導度は，電流密度と媒質中の平均場との間の比例係数として，もし分散があれば，空間および時間に関するそれらのフーリエ成分の間の係数として定義される（18 節参照）．電気伝導度を決めるためには電荷に働く外部場 $\boldsymbol{E}^0$ が内部場といかに関係づけられるかを知らねばならない．次の二つの場合に分けて考える必要がある．

1） 金属の電子論でよくなされるように，電荷間のクーロン相互作用が，遮蔽場の導入を通して考慮される場合[42,43]．この場合，遮蔽効果のはねかえりは考慮する必要がなく，外部場として媒質における平均電場をとることができる：$\boldsymbol{E}^0=\boldsymbol{E}$．外部電場に対する系の線形応答を論じているもののほとんどは，そうはっきり断ってはいないが，正にこの場合を考察しているのである[1,3,5,11,12,39]．この場合，格子と相互作用をしている電子を記述するのに，フレーリッヒ・モデルを採ることができる．このモデルではクーロン相互作用は電子-格子相互作用の行列要素を修正するという形で，間接的に考慮されているにすぎない*．

2） 電子間のクーロン相互作用をあらわに考慮する場合．電子と格子との相互作用を記

---

* 第 2 量子化表示された電子-フォノン相互作用ハミルトニアンは，フレーリッヒ・モデルでは

$$H_{\mathrm{int}}=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\substack{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{q}\\ \boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2=\boldsymbol{q}}} v_{\boldsymbol{q}}\left(\frac{\hbar}{2\,\omega_{\boldsymbol{q}}}\right)^{1/2}(b_{\boldsymbol{q}}+b_{-\boldsymbol{q}}^{+})a_{\boldsymbol{k}_1\sigma}^{+}a_{\boldsymbol{k}_2\sigma}$$

の形に書ける．ここに，$\omega_{\boldsymbol{q}}$ はフォノンの周波数，$v_{\boldsymbol{q}}\propto q$ は，格子の運動の結果，修正を受けた格子ポテンシャルと電子との遮蔽された相互作用のエネルギーである．（フォノンの波数 q に $v_{\boldsymbol{q}}$ が比例するのは電子間のクーロン相互作用の遮蔽効果である[44-46]．）

$$\left(\frac{\hbar}{2\,\omega_{\boldsymbol{q}}}\right)^{1/2}(b_{\boldsymbol{q}}+b_{-\boldsymbol{q}}^{+})$$

は格子基準振動の一般化された座標に相当する．

述するためには，相互作用の行列要素が電子間のクーロン相互作用を含まず，クーロン相互作用はそれとは別に考慮されるようなモデルを選ばねばならない*.

このモデルをとる場合には，遮蔽効果と媒質の誘電分極を考慮しなければならない．この場合，作用する外部場 $\boldsymbol{E}^0$ は電束密度に等置される．すなわち，$\boldsymbol{E}^0=\boldsymbol{D}$.

外部電場に対する系の応答を調べる．摂動（15・62）に対応する演算子は，

$$H_t^1=-\sum_j e_j(\boldsymbol{E}^0\cdot\boldsymbol{x}_j)\cos\omega t\,\mathrm{e}^{\varepsilon t}=-(\boldsymbol{E}^0\cdot\boldsymbol{P})\cos\omega t\,\mathrm{e}^{\varepsilon t} \qquad (15\cdot63)$$

である．ここで，e_j は粒子の電荷，$\boldsymbol{x}_j$ は粒子の位置の動径ベクトル，

$$\boldsymbol{P}=\sum_j e_j\boldsymbol{x}_j \qquad (15\cdot64)$$

は量子力学演算子，あるいは，古典的な場合に力学変数とみなされる分極ベクトルである．摂動（15・63）の影響を受けて，系には（15・47）に対応して次の電流が生ずる：

$$\langle J_\alpha\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\langle\!\langle J_\alpha(t)H_{t'}^1(t')\rangle\!\rangle\mathrm{d}t'. \qquad (15\cdot65)$$

統計平衡であれば平均電流はゼロ，すなわち，$\langle J_\alpha\rangle_0=0$ なので，上の式には定数項がない．式（15・65）で

$$H_t^1(t)=-\boldsymbol{E}^0\cdot\boldsymbol{P}(t)\cos\omega t\,\mathrm{e}^{\varepsilon t},\qquad J_\alpha(t)=\sum_j e_j\dot{x}_{j\alpha}(t)=\dot{P}_\alpha(t). \quad (15\cdot65\,\mathrm{a})$$

J_α は電流演算子，$\dot{x}_{j\alpha}$ は j 番目の速度演算子の α 成分である．第2量子化表示で電流演算子は，

$$J_\alpha=\frac{e}{m}\sum_{p,\sigma}p_\alpha a_{p\sigma}^{+}a_{p\sigma} \qquad (15\cdot65\,\mathrm{b})$$

と書ける．$a_{p\sigma}^+$, $a_{p\sigma}$ は，それぞれ，運動量 $\boldsymbol{p}$，スピン σ の状態にある粒子の生成演算子，消滅演算子である．（粒子の電荷はみな等しく e と仮定する.）

（15・65a）を考慮すると，（15・65）は

$$\langle J_\alpha\rangle=-\sum_\beta\int_{-\infty}^{\infty}\langle\!\langle J_\alpha(t)P_\beta(t')\rangle\!\rangle E_\beta{}^0\cos\omega t'\,\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\mathrm{d}t' \qquad (15\cdot65\,\mathrm{c})$$

の形に書ける．

これまでの考察は，第1の場合 $\boldsymbol{E}^0=\boldsymbol{E}$ にも，第2の場合 $\boldsymbol{E}_0=\boldsymbol{D}$ にもすべて成立する．以下では二つの場合を分けて考える．はじめに，作用する場が平均場に等しい第1の場合を考える．この場合，式（15・65c）は，

---

* この場合，電子とフォノンの相互作用ハミルトニアンに対して，フレーリッヒ・モデルの H_{int} に似た式を用いなければならないが，この場合 $v_q=v_q{}^i$ は電子とフォノンの直接の（裸の）相互作用で $v_q{}^i\sim1/q$ となり，クーロンの遮蔽効果を含まない．遮蔽効果を通してクーロン相互作用を考慮すると，$v_q{}^i$ を $v_q\sim q$ に置き換えることによって，クーロン相互作用をハミルトニアンから消去することができる（文献44, 46参照)．こうすればフレーリッヒ・モデルに移行する．

$$\langle J_\alpha \rangle = \sum_\beta \mathrm{Re}\,[\sigma_{\alpha\beta}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t+\varepsilon t}]\,E_\beta \tag{15・66}$$

の形に書き換えられる．ここで

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-i\omega t+\varepsilon t}\langle\!\langle J_\alpha P_\beta(t)\rangle\!\rangle \mathrm{d}t \tag{15・66 a}$$

は周期場の電気伝導度テンソルである．極限 $\varepsilon\to 0$ は熱力学的極限 $V\to\infty$（V/N=一定）の後に行なわれる．

次に，第2の場合について考える．この場合は媒質*の誘電分極を考慮する必要があり，また物体中の外部場 $\boldsymbol{E}^0$ は平均場 $\boldsymbol{E}$ でなく電束密度 $\boldsymbol{D}$ と一致する：

$$\boldsymbol{E}^0 = \boldsymbol{D} = \varepsilon(\omega)\cdot\boldsymbol{E} \tag{15・67}$$

ここで，$\varepsilon(\omega)$ は誘電率テンソルであるが，後にこれに対してもっとあらわな式が得られる．(15・65 c) を

$$\langle J_\alpha \rangle = \sum_\beta \mathrm{Re}\,[\kappa_{\alpha\beta}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t+\varepsilon t}]\,D_\beta \tag{15・68}$$

の形に表わす．ここで

$$\kappa_{\alpha\beta}(\omega) = -\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-i\omega t+\varepsilon t}\langle\!\langle J_\alpha P_\beta(t)\rangle\!\rangle \mathrm{d}t \tag{15・68 a}$$

は周期場での電気感受率テンソルである．(15・66 a) と (15・68 a) とは見たところ同形であるが，それらの間には平均操作 $\langle\cdots\rangle$ の意味に違いがある．すなわち，ハミルトニアンの中でクーロン相互作用をどのように考慮するか，自己無撞着の場として平均をとるか，それともあらわに平均を行なうかの違いがある．第1の場合，ハミルトニアンはクーロン相互作用を含まないが，電子-フォノン相互作用の行列要素はクーロン相互作用を考慮して修正される（133ページの脚注参照）．第2の場合，ハミルトニアンは，フォノンとの相互作用の項とクーロンの相互作用を含んでいる（134ページの脚注参照）．

(15・66) を考慮して，(15・68) は

$$\langle J_\alpha \rangle = \sum_\beta \mathrm{Re}\,[\sigma_{\alpha\beta}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t+\varepsilon t}E_\beta] = \mathrm{Re}\,[\sigma(\omega)\cdot\boldsymbol{E}\mathrm{e}^{-i\omega t+\varepsilon t}]_\alpha \tag{15・69}$$

の形に書き換えられる．ここに，

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta}(\omega) &= \sum_\gamma \kappa_{\alpha\gamma}(\omega)\varepsilon_{\gamma\beta}(\omega),\\ \sigma(\omega) &= \kappa(\omega)\cdot\varepsilon(\omega)\end{aligned} \tag{15・70}$$

は，周期場の電気伝導度テンソルである．

---

* 一様場でない場合（18節参照），場の縦成分，すなわち，波動ベクトルに平行な成分だけが遮蔽されることを考慮しなければならない．

誘電率テンソル $\varepsilon(\omega)$ は，関係式*

$$\boldsymbol{D}=\boldsymbol{E}+4\pi\langle\boldsymbol{P}\rangle \tag{15・71}$$

によって電気感受率で表わせる．周期場（15・62）の場合に複素表示すると，（15・65a）から

$$\langle\boldsymbol{J}\rangle=\langle\dot{\boldsymbol{P}}\rangle$$

であるから，この関係式は

$$\boldsymbol{D}=\boldsymbol{E}-\frac{4\pi}{i\omega}\langle\boldsymbol{J}\rangle$$

となる．この式と（15・67)-(15・70）を考慮すると，$\omega\neq0$ のとき

$$\varepsilon^{-1}(\omega)=1+\frac{4\pi\kappa(\omega)}{i\omega},\qquad \sigma(\omega)=\kappa(\omega)\left[1+\frac{4\pi\kappa(\omega)}{i\omega}\right]^{-1} \tag{15・72}$$

が得られる．このように，電気感受率テンソル（15・68a）により周期場の誘電率テンソル $\varepsilon(\omega)$ と電気伝導度テンソル $\sigma(\omega)$ が定められる．

要するに，電場を断熱的に加えると，有限の電気伝導度をもつ系には電流（15・66）が発生する．すなわち，不可逆過程が現われる．$\omega=0$，すなわち静電場においても，一般に電気伝導度は有限である．この場合，（15・66a）から $\omega\to0$ の極限で静的な電気伝導度を求めると次のようになる：

$$\sigma_{\alpha\beta}(0)=-\lim_{\varepsilon\to0}\int_{-\infty}^{\infty}e^{\varepsilon t}\langle\!\langle J_\alpha P_\beta(t)\rangle\!\rangle dt. \tag{15・73}$$

（15・68）を

$$\kappa_{\alpha\beta}(\omega)=-\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{0}e^{-i\omega t+\varepsilon t}\,\mathrm{tr}\,\{[P_\beta(t),\ \rho_0]J_\alpha\}dt$$

の形に書いて，久保の恒等式（15・39）を用いると，テンソル $\kappa_{\alpha\beta}(\omega)$ に対して別の表式を得ることができる．すなわち，（15・39）により

$$[P_\beta(t),\ \rho_0]=-i\hbar\rho_0\int_0^{\beta}e^{\lambda H}\dot{P}_\beta(t)e^{-\lambda H}d\lambda \tag{15・74}$$

であるから，

$$\begin{aligned}\kappa_{\alpha\beta}(\omega)&=\int_0^{\beta}\int_0^{\infty}e^{i\omega t-\varepsilon t}\langle e^{\lambda H}J_\beta e^{-\lambda H}J_\alpha(t)\rangle d\lambda dt\\&=\int_0^{\beta}\int_0^{\infty}e^{i\omega t-\varepsilon t}\langle J_\beta J_\alpha(t+i\hbar\lambda)\rangle d\lambda dt\\&\equiv\beta\int_0^{\infty}e^{i\omega t-\varepsilon t}(J_\beta,\ J_\alpha(t))dt\end{aligned} \tag{15・75}$$

* 一様でない場合（18節参照），関係式（15・71）は場の縦成分に対してのみ成り立つ．なぜならば場の縦成分だけが遮蔽されるからである．

が得られる*. 式 (15・66 a) も同様に，次式の形に書ける：

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega)=\int_0^\beta\int_0^\infty e^{i\omega t-\varepsilon t}\langle J_\beta J_\alpha(t+i\hbar\lambda)\rangle d\lambda dt. \qquad (15 \cdot 76)$$

(15・66 a) は，古典的な極限 $\hbar\to 0$ の場合

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega)=\beta\int_0^\infty e^{i\omega t-\varepsilon t}\langle J_\beta J_\alpha(t)\rangle dt \qquad (15 \cdot 77)$$

の形になる. この式は，(15・63) を考慮すると線形応答の古典的な式 (15・22) から直接導かれる.

静的な場の場合 (15・76) は,

$$\sigma_{\alpha\beta}(0)=\lim_{\varepsilon\to 0}\int_0^\beta\int_0^\infty e^{-\varepsilon t}\langle J_\beta J_\alpha(t+i\hbar\lambda)\rangle d\lambda dt \qquad (15 \cdot 78)$$

となる.

(15・76)-(15・78) 型の運動論的係数，および，それらと等価な式 (15・73) は，久保の研究以前に他の研究者にも知られてはいたが，一般に**久保の公式**とよばれている (120-122 ページ参照).

久保の公式で極限 $\varepsilon\to 0$ と $V\to\infty$ をとる順序は非常に大切である. なぜなら，これら二つの極限をとる順序に関して一様性が成り立たず，極限をとる順序に依存するからである. まず極限 $V\to\infty$ (V/N=一定として) をとり，次に極限 $\varepsilon\to 0$ をとる. すなわち, (V, ε) 極限はリウヴィル方程式の解に因果性の条件を課することに相当する. この極限をとる順序は先進型の解を除外することを意味しているが，そのことは Gell-Mann と Goldberger[47] による散乱の形式的な理論の境界条件を調べると明らかである (付録 I 参照). この順序の極限操作だけが，運動論的係数 (15・66 a), (15・68 a) に有限値を与えうる.

もし逆に，まず体積有限で極限 $\varepsilon\to 0$ をとり，次に極限 $V\to\infty$ (V/N=一定) をとるような順序では，$\omega\to 0$ のときそれは運動論的係数に対する無意味な表式になってしまい不都合である. この問題については 17 節で再びふれる.

久保の公式 (15・78) を使うと静的電気伝導度が計算でき[48-50]，(15・76) を使うと運動論的方程式を使わずに動的電気伝導度が計算できる. しかし，それには時間相関関数を計算しなければならないから，問題はそう簡単ではない.

15・5 交流磁場の影響，磁化率

この節の終結として，空間的に一様な周波数 ω の周期外部磁場 $\boldsymbol{H}(t)$ を加えたとき，統

---

* (訳注) この最後の表式は $(J_\beta, J_\alpha(t))$ の定義である. (15・50) を見よ.

計集団に対する影響を調べる：

$$\boldsymbol{H}(t)=\boldsymbol{H}\cos\omega t\,\mathrm{e}^{\varepsilon t}=\mathrm{Re}\,(\mathrm{e}^{-i\omega t+\varepsilon t}\boldsymbol{H}). \tag{15・79}$$

この問題は 15・4 項で考えた電場の影響を調べる問題によく似ているから，簡単に考察しよう．

摂動（15・79）に対応する演算子は

$$H_t^1=-[\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}(t)]=-(\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H})\cos\omega t\,\mathrm{e}^{\varepsilon t} \tag{15・80}$$

である．ここで，$\boldsymbol{M}$ は系の全磁気モーメントの演算子である．（15・80）の摂動の影響をうけて磁気モーメントは（15・47）にしたがい，公式

$$\langle M_\alpha\rangle=\langle M_\alpha\rangle_0+\int_{-\infty}^{\infty}\langle\!\langle M_\alpha(t)H_{t'}{}^1(t')\rangle\!\rangle\mathrm{d}t' \tag{15・81}$$

によって時間的に変化する．ここで，$\langle M_\alpha\rangle_0$ は，統計平衡状態のときの軸 α への磁気モーメント成分の平均である．平衡状態に磁場が存在すれば，$\langle M_\alpha\rangle_0\neq 0$ である．式（15・81）は

$$\langle M_\alpha\rangle=\langle M_\alpha\rangle_0+\sum_\beta\mathrm{Re}\,[\chi_{\alpha\beta}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t+\varepsilon t}]H_\beta \tag{15・82}$$

の形に書ける．ここで

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega)=-\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-i\omega t+\varepsilon t}\langle\!\langle M_\alpha M_\beta(t)\rangle\!\rangle\mathrm{d}t \tag{15・83}$$

は周期的磁場における磁化率テンソルである．久保の恒等式（15・39）を使うと，磁化率テンソル（15・83）は，また，

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega)=\int_0^\beta\int_0^\infty\mathrm{e}^{i\omega t-\varepsilon t}\langle\dot{M}_\beta M_\alpha(t+i\hbar\lambda)\rangle\mathrm{d}\lambda\mathrm{d}t \tag{15・84}$$

の形に書くことができるが，これは式（15・75）に類似している．磁気共鳴理論への（15・83），（15・84）の応用については文献 15-59 と論文 13, 14, 27, 37 を参照されたい．

16.　2時間グリーン関数

外部からの力学的摂動に対する量子系の応答は，15 節で示されたように遅延2時間グリーン関数（15・48）によって表わされ，また古典系の応答は（15・19）によって表わされる．この節では量子2時間グリーン関数の基本的性質を調べて，いろいろなタイプのグリーン関数間の関係，それらのスペクトル表現，分散式，および対称性について議論する．それによって 17 節における揺動-散逸定理，および運動論的係数の性質に関する研究を容易にすることをねらいとする．いろいろなグリーン関数（特に遅延グリーン関数）の

性質は今後広く利用される．古典的な場合は，量子的な場合にならうか，あるいは $\hbar\to 0$ の極限をとれば容易に得られるので，ここでは量子的グリーン関数に限って考える．

平衡な場合と非平衡な場合を含めた統計力学のいろいろな問題に，グリーン関数を適用した研究論文は非常に多い．（文献 12-15, 60-64 参照．これらの文献には詳しい文献リストがついている．）

グリーン関数には種々の型のものがある．それらの相違は，平均値のとり方，依存する独立変数，その解析性などの違いである．たとえば，基底状態に関して平均値を求めれば，これは場のグリーン関数で，ふつう，場の量子論で用いられる．統計集団に関して平均値を求めるなら，これは熱力学的グリーン関数である．グリーン関数が時間的変数に依存しているならば，それらは**時間グリーン関数**とよばれ，あらわな独立変数として温度を含んで，それに依存していれば，**温度グリーン関数**，あるいは，はじめ松原によって導入されたことにちなんで**松原のグリーン関数**とよばれる[65]．

それぞれのグリーン関数には長所と短所がある．因果グリーン関数はより複雑な解析構造をもつが，摂動理論と密接な関係がある．遅延グリーン関数の解析構造は簡単で，運動論的係数との関係も簡単であるが，摂動理論との結びつきはより間接的である．不可逆過程の理論には，遅延グリーン関数が明らかに最適であるから，これを主体にして話を進めていく．

この節では，スペクトル表現，分散式，総和則，対称性，およびグリーン関数と相関関数のいくつかの性質について考える．

16・1　遅延，先進，因果グリーン関数

統計力学におけるグリーン関数は，相関関数の概念を便利な形に一般化したものである．そこでは相関関数と同様，グリーン関数も観測量の計算と密接に関係するが，それらの量を定める方程式を組み立て，それらを解く場合にはグリーン関数の方が便利である．

場の量子論の場合と同様，統計力学においても遅延グリーン関数 $G_r(t, t')$，先進グリーン関数 $G_a(t, t')$，因果グリーン関数 $G_c(t, t')$ の三つの関数を考えることができる：

$$
\begin{aligned}
G_r(t, t') &= \langle\!\langle A(t)B(t')\rangle\!\rangle_r = \frac{1}{i\hbar}\theta(t-t')\langle[A(t), B(t')]\rangle, \\
G_a(t, t') &= \langle\!\langle A(t)B(t')\rangle\!\rangle_a = -\frac{1}{i\hbar}\theta(t'-t)\langle[A(t), B(t')]\rangle, \qquad (16\cdot 1) \\
G_c(t, t') &= \langle\!\langle A(t)B(t')\rangle\!\rangle_c = \frac{1}{i\hbar}\langle TA(t)B(t')\rangle.
\end{aligned}
$$

ここで $\langle\cdots\rangle$ は，ギブスのグランドカノニカル集団 (9・42) に関する平均である．平衡での平均を意味する括弧の下添字0は，この節で平衡集団の平均だけを取り扱うから省略した：

$$\langle\cdots\rangle=Q^{-1}\operatorname{tr}(e^{-\mathscr{H}/\theta}\cdots),\qquad Q=\operatorname{tr}e^{-\mathscr{H}/\theta}=e^{-\Omega/\theta}. \tag{16・2}$$

Ω は，変数 θ, μ, V の熱力学的ポテンシャル (9・40) である．演算子 $\mathscr{H}$ は化学ポテンシャル μ の項を含む：

$$\mathscr{H}=H-\mu N. \tag{16・3}$$

演算子 $A(t)$, $B(t')$ の時間変数は，ハイゼンベルク表示を意味する：

$$A(t)=e^{i\mathscr{H}t/\hbar}Ae^{-i\mathscr{H}t/\hbar}. \tag{16・4}$$

記号 T は時間順に並べる演算子である*：

$$TA(t)B(t')=\theta(t-t')A(t)B(t')+\eta\theta(t'-t)B(t')A(t) \tag{16・5}$$

ここで，$\theta(t)$ は (15・17) の階段関数である．$[A, B]$ は η の正，負によって交換子あるいは反交換子となる：

$$[A, B]=AB-\eta BA, \tag{16・6}$$

すなわち，$\eta=1$ のとき交換子で，$\eta=-1$ のとき反交換子である．

式 (16・5), (16・6) の η の正, 負は, 問題に応じて好都合なものを選ぶ．A と B がボーズ演算子であれば一般に正符号をとり，フェルミ演算子であれば負符号をとる（このとき $[A, A^+]=1$)．しかし, 別の選び方も可能である．$\eta=1$ のときのグリーン関数 $G_r(t, t')$ についてはすでにふれた [(15・48) 参照]．演算子の積は，もとの演算子よりももっと複雑な交換関係を満たすので，一般的にいって A と B はフェルミ演算子でもボーズ演算子でもない．場の量子論においては，T 積の η の正, 負は，時間順に並べ換えるさいに入ってくるフェルミ演算子の置換の偶奇性によって決まる．

時間変数が一致する点 $t=t'$ では，不連続因子 $\theta(t-t')$ のためにグリーン関数は不定であることに注意しよう．この不定性は，場の量子論ではよく知られている[23-26]．

(16・1)-(16・6) から，統計力学に適用されたグリーン関数と，場のグリーン関数との違いは，平均化の方法だけであることがわかる．後者では系の基底（真空）状態に関して平均を求めるのに対し，前者ではギブスのグランドカノニカル集団 (16・2) に関して平均を求めている．したがって，グリーン関数は時間だけでなく，温度にも依存する．温度がゼロの極限で，グリーン関数 (16・1) は通常の場のグリーン関数に移り，そこでは基底エネルギー状態に関して平均をとる．場の量子論では真空平均は無限大で，物理的意味を

* 15節では順序づけられた P 積を書くために，$\eta=1$ としたこの演算をすでに用いた．

もたないものとして捨てられるが，それに対し統計力学では系の基底状態に関する平均は，熱力学的極限で観測可能な値を示す（3・2項参照).

ギブスのグランド集団を適用するのは偶然ではない．ギブスのグランド集団を用いると，ギブスのカノニカル集団（9・14）に対するような粒子数一定の制限を考慮する必要がなく，さまざまな状態の占有数が独立になるので，非常に取り扱いやすくなるのである．

統計的平衡の場合，グリーン関数（16・1）は $t-t'$ のみに依存する．このことは，トレース記号の中で循環置換が許されることから導かれる［(15・48a）参照］．

統計力学の多くの問題では，多時間関数は必要でなく，2時間関数で間に合う．2時間関数が非常に便利なのは，簡単なスペクトル展開でグリーン関数の方程式をきわめて容易に解くことができるからである．他方，2時間関数は多粒子系の平衡，および非平衡での多くの情報を含んでいる．2時間グリーン関数のうちでも，遅延グリーン関数 G_r と先進グリーン関数 G_a が最も便利である．そのわけは，それらのフーリエ成分が，複素エネルギー面に解析接続できるからである．

グリーン関数（16・1）に対する方程式系を求めよう．演算子 $A(t)$, $B(t)$ は次の運動方程式を満たす：

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=A\mathcal{H}-\mathcal{H}A. \tag{16・7}$$

ここで，A はハイゼンベルク表示（16・4）の演算子である．(16・7）の右辺は，演算子の交換関係とハミルトニアンのあらわな形を使って，具体的に書き下すことができる．

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\theta(-t)=-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\theta(t)$$

であるから，（16・1）を t で微分すると，三つのグリーン関数 G_r, G_a, G_c すべてに共通な方程式

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\mathrm{d}G(t-t')}{\mathrm{d}t}&=i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\langle A(t)B(t')\rangle\rangle\\&=\frac{\mathrm{d}\theta(t-t')}{\mathrm{d}t}\langle[A(t),\,B(t')]\rangle+\langle\langle i\hbar\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t}B(t')\rangle\rangle\end{aligned}$$

が得られる．

したがって，以下，グリーン関数のタイプを表わす添字なしに，簡単に G，および，《…》と書くことにする．階段関数 $\theta(t)$ と t の δ 関数との関係

$$\theta(t)=\int_{-\infty}^{t}\delta(t)\mathrm{d}t \tag{16・8}$$

と演算子 $A(t)$ の運動方程式（16・7）を考慮すれば，グリーン関数の方程式は

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}G(t-t')}{\mathrm{d}t}=\delta(t-t')\langle[A(0),\ B(0)]\rangle+\langle\langle(A(t)\mathscr{H}-\mathscr{H}A(t))B(t')\rangle\rangle \tag{16・9}$$

の形に書かれる．ここで，統計平衡の場合，$\langle A(t)B(t')\rangle$ は差 $t-t'$ のみに依存し，したがって，

$$\langle A(t)B(t)\rangle=\langle A(0)B(0)\rangle,\qquad A(0)=A,\qquad B(0)=B$$

であることを考慮した．

式（16・9）の右辺には，一般に，最初のより高次の2時間グリーン関数が現われる．それらの2時間グリーン関数に対しても（16・9）の型の方程式をたて，グリーン関数に対する短い連鎖方程式を得ることができる．

（16・9）の形の方程式の鎖は，グリーン関数の運動方程式である．グリーン関数 G_r, G_a, G_c が同じ演算子 A と B から成り立っているならば，（16・9）の形の方程式は G_r, G_a, G_c のどれに対しても同じであることから明らかなように，この方程式だけではグリーン関数を決定するには不十分で，適当な境界条件を課さなければならない．これについては，次の16・3項でスペクトル定理を用いて研究する．方程式（16・9）は正確であるが，それゆえにこの方程式の鎖を解くことはきわめて複雑な問題である．ある場合には，何らかの近似法を用いて方程式の鎖をうまく切断し，すなわち，有限の方程式系に変え，これをうまく解くこともできる．このような鎖の切断方法については，文献12-15, 63, 64, 66を参照されたい．系が小さいパラメタ，たとえば小さい相互作用，あるいは小さい密度を含んでいれば，このような鎖の切断の正当性を根拠づけることも可能である．

16・2　時間相関関数のスペクトル表現

グリーン関数の方程式（16・9）を解くためには，それらの方程式に対して不可欠な境界条件を補足するスペクトル表現を用いることが重要である．グリーン関数（16・1）に対するスペクトル表現は，次の項で求めるとし，ここではそれに対応する相関関数

$$F_{BA}(t'-t)=\langle B(t')A(t)\rangle,\qquad F_{AB}(t-t')=\langle A(t)B(t')\rangle \tag{16・10}$$

のスペクトル表現の導出を考える．

C_ν と E_ν をハミルトニアン（16・3）の固有関数と固有値とする：

$$\mathscr{H}C_\nu=E_\nu C_\nu. \tag{16・11}$$

時間相関関数（16・10）の統計平均の演算子をあらわな形で書く：

$$\langle B(t')A(t)\rangle=Q^{-1}\sum_\nu\,[C_\nu{}^*B(t')A(t)C_\nu]\mathrm{e}^{-E_\nu/\theta}. \tag{16・12}$$

ここに，$[C_\nu{}^*B(t')A(t)C_\nu]$ は $B(t')A(t)$ の行列の対角要素である．C_ν の方程式系の完

全性[23,25,67]に基づいて，分散式の理論でよく行なわれるやり方で，(16・12) を次のように書く：

$$\langle B(t')A(t)\rangle = Q^{-1}\sum_{\nu,\mu}[C_\nu{}^*B(t')C_\mu][C_\mu{}^*A(t)C_\nu]\mathrm{e}^{-E_\nu/\theta}$$

$$= Q^{-1}\sum_{\nu,\mu}[C_\nu{}^*B(0)C_\mu][C_\mu{}^*A(0)C_\nu]\mathrm{e}^{-E_\nu/\theta}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_\mu - E_\nu)(t-t')\right].$$

なぜなら，

$$\mathrm{e}^{-i\mathcal{H}t/\hbar}C_\nu = \mathrm{e}^{-iE_\nu t/\hbar}C_\nu, \qquad C_\mu{}^*\mathrm{e}^{i\mathcal{H}t/\hbar} = C_\mu{}^*\mathrm{e}^{iE_\mu t/\hbar}$$

だからである．

他方，

$$\langle A(t)B(t')\rangle = Q^{-1}\sum_{\nu,\mu}[C_\nu{}^*A(0)C_\mu][C_\mu{}^*B(0)C_\nu]\mathrm{e}^{-E_\nu/\theta}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_\mu - E_\nu)(t'-t)\right] \tag{16・14}$$

である．ここで，式 (16・14) の $\sum$ の添字 μ と ν を置き換えて (16・13) と (16・14) を比較すると，これら二つの式が次のように表わせることがわかる：

$$\langle B(t')A(t)\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}J_{BA}(\omega)\mathrm{e}^{i\omega(t'-t)}\mathrm{d}\omega,$$

$$\langle A(t)B(t')\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}J_{BA}(\omega)\mathrm{e}^{\hbar\omega/\theta}\mathrm{e}^{i\omega(t'-t)}\mathrm{d}\omega. \tag{16・15}$$

ここで，J_{BA} は次の表式を意味する：

$$J_{BA}(\omega) = 2\pi Q^{-1}\sum_{\nu,\mu}[C_\mu{}^*B(0)C_\nu][C_\nu{}^*A(0)C_\mu]\mathrm{e}^{-E_\mu/\theta}\delta\left(\frac{E_\mu - E_\nu}{\hbar} - \omega\right). \tag{16・16}$$

(16・15) が求めていた時間相関関数のスペクトル表示であり†，$J_{BA}(\omega)$ は，関数 $\langle B(t')A(t)\rangle$ のスペクトル強度である．

(16・15) の第1式と第2式を比べると，スペクトル強度に関する重要な性質が得られる：

$$J_{AB}(-\omega) = J_{BA}(\omega)\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}. \tag{16・16 a}$$

統計力学の分野で研究される系では，系の大きさが大きいためスペクトル E_μ は実際上，連続的である．したがって，(16・16) の状態に関する和は，本質的には積分で置き換えられ，それに伴って δ 関数は姿を消す．そのため，一般的にはスペクトル強度は δ 型の関数でない．ただ，素励起が減衰しない“理想的”な系という特殊な場合，δ 関数形に

---

† 時間相関関数と統計力学のグリーン関数に対するスペクトル表示は，はじめ Callen と Welton[22] によって，ゆらぎと雑音の理論に適用されたが，その後多くの研究者によって広く利用されている[1,3,4,60–64,68]．

なる.

関係式 (16・15) を導くためには，演算子 $\mathcal{H}$ の固有関数に頼らなくてもよい．そのためには，$\langle B(t')A(t)\rangle$ が，差 $t-t'$ だけに依存することに注意するだけで十分である．要するに，(16・15) の第1式は，単に時間相関関数のフーリエ成分を定めるだけであり，この場合このような展開が可能であると仮定される*．(16・15) の第2式は，第1式の $t-t'\to t-t'+(i\hbar/\theta)$ の置き換えによって得られる．なぜなら，

$$\left\langle B(0)A\left(t+\frac{i\hbar}{\theta}\right)\right\rangle=\langle A(t)B(0)\rangle \qquad (16\cdot 17)$$

だからである．これはトレース記号の中の演算子を循環的に置換して，直接確かめられる．実際に，演算子 B を先頭に置く置換を行なった後で

$$\langle A(t)B(0)\rangle=Q^{-1}\,\mathrm{tr}\,(\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}\mathrm{e}^{i\mathcal{H}t/\hbar}A\mathrm{e}^{-i\mathcal{H}t/\hbar}B)=Q^{-1}\,\mathrm{tr}\,[B\mathrm{e}^{-(\beta-it/\hbar)\mathcal{H}}A\mathrm{e}^{(\beta-it/\hbar)\mathcal{H}}\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}],$$

すなわち，関係式 (16・17) が得られる．

実際のすべての系に対して，時間の経過とともに相関が無くなる：

$$\lim_{|t-t'|\to\infty}\langle A(t)B(t')\rangle=\langle A\rangle\langle B\rangle$$

(ただし，A と B は運動積分ではないとする)．したがって，$\langle A\rangle=0$，あるいは，$\langle B\rangle=0$ なら

$$\lim_{|t-t'|\to\infty}\langle A(t)B(t')\rangle=0$$

となる．

新しい演算子 $A(t)-\langle A\rangle$，$B(t)-\langle B\rangle$ を導入すれば，それらに対して時間の経過とともに相関は消える．このとき，展開式 (16・15) は

$$\langle(B(t')-\langle B\rangle)(A(t)-\langle A\rangle)\rangle=\langle B(t')A(t)\rangle-\langle B\rangle\langle A\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}J_{BA}(\omega)\mathrm{e}^{i\omega(t'-t)}\mathrm{d}\omega \qquad (16\cdot 15\,\mathrm{a})$$

の形に書ける．

今後は常に，$|t-t'|\to\infty$ で，$\langle B(t')A(t)\rangle$ が有限の極限に向かえば，そのフーリエ積分形の展開式は (16・15a) の意味をもつものと仮定する．

---

* Khinchin[16] は，連続する定常ランダム過程に対して，相関関数はフーリエ-スティルチェス積分の形で表わされることを証明した：

$$\langle(A-\langle A\rangle)(A(t)-\langle A\rangle)\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\cos\omega t\,\mathrm{d}F(\omega),$$

(A は古典力学の力学変数で，$A^*=A$)，ここで，$F(\omega)$ は有界変分の非減少関数で，**プロセスのスペクトル**とよばれる．$\mathrm{d}F(\omega)/\mathrm{d}\omega\equiv J_{AA}(\omega)$ を一般化された関数とみなすと，フーリエ-スティルチェス積分のかわりにフーリエ積分を用いることができる．

$J_{BA}(\omega)$ が連続関数であれば，リーマン-ルベークの補助定理にしたがって

$$\lim_{|t-t'|\to\infty}\langle(B(t')-\langle B\rangle)(A(t)-\langle A\rangle)\rangle=0.$$

$J_{BA}(\omega)$ が，あるいくつかの周波数で δ 関数型の特性をもつならば，相関関数（16・15 a）は $|t-t'|\to\infty$ でゼロにならず振動する．これらの周波数が互いに素であれば，相関関数は概周期的である．

ランダム・エルゴード過程のスペクトルの特徴であるが，スペクトル強度が $\omega\to0$ のとき有限であれば*，相関関数の時間的平均はゼロになる．すなわち，

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}J_{BA}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t\mathrm{d}\omega=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-\infty}^{\infty}J_{BA}(\omega)\delta(\omega)\mathrm{d}\omega=\lim_{T\to\infty}\frac{J_{BA}(0)}{2T}=0.$$

今後，$J_{BA}(\omega)$ は $\omega=0$ のとき δ 関数形でないと仮定する．これは，方程式（16・9）からグリーン関数を一意的に決めるさいに重要なことである[70]．

極限操作 $V\to\infty$ をとる前の，任意の有限系に対する時間相関関数は $t-t'$ の概周期関数である．このことは，Bocchieri, Loinger[71]，Percival[71a] によって証明されている．この量子力学の定理は，ポアンカレの古典的な再帰定理† と類似している．実際の系で相関関数が消えるのは，極限操作 $V\to\infty$（V/N＝一定）を行なった後である．この極限操作によって，ポアンカレの長周期サイクルが除外されることに対応する．

A あるいは B が運動積分であれば，時間相関関数は全然時間に依存しない．たとえば，A を運動積分と考えよう．そのとき

$$A(t)=\mathrm{e}^{iHt/\hbar}A\mathrm{e}^{-iHt/\hbar}=A(0)$$

であり，したがって

$$\langle A(t)B(t')\rangle=\langle A(t-t')B(0)\rangle=\langle A(0)B(0)\rangle.$$

スペクトル強度について，後で必要になるその一つの重要な性質について述べよう．共役演算子 A^+ と A から成る時間相関関数のスペクトル強度が負ではないこと，すなわち，スペクトル展開

$$\langle A^+(t')A(t)\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}J_{A^+A}(\omega)\mathrm{e}^{i\omega(t'-t)}\mathrm{d}\omega \tag{16・18}$$

において，常に

$$J_{A^+A}(\omega)\geq0 \tag{16・18 a}$$

---

* 定常ランダム過程のスペクトルとエルゴード性の関係は，ウィーナー-ヒンチンの定理によって確立されている．

† ポアンカレの再帰定理によると，有限の体積の中の任意の孤立した力学系は，何度かはじめの状態に接近する．この定理の簡潔でスマートな証明と，その正確な定式化については Kac の著書[72]を参照されたい．

であることを示そう．

スペクトル強度の式（16・16）から

$$J_{A^+A}(\omega)=2\pi Q^{-1}\sum_{\nu,\mu}[C_\mu{}^*A^+(0)C_\nu][C_\nu{}^*A(0)C_\mu]\mathrm{e}^{-E_\mu/\theta}\delta\left(\frac{E_\mu-E_\nu}{\hbar}-\omega\right)\geq 0$$

が導かれる．なぜならば，和記号の中の項は，すべて負ではないからである．よって，スペクトル強度 $J_{A^+A}(\omega)$ は負にはならない．このことから，$J_{AA^+}(\omega)$ もまた負ではないことが直接導かれる．

16・3　グリーン関数のスペクトル表示と分散式

今度はグリーン関数のスペクトル表示について考える．まず遅延グリーン関数と先進グリーン関数の場合を論ずる．これら二つのグリーン関数のスペクトル表示は，時間相関関数のスペクトル表示 (16・15) を使うと容易に得られる．$G_\mathrm{r}(\omega)$ をグリーン関数 $G_\mathrm{r}(t-t')$ のフーリエ成分とする：

$$G_\mathrm{r}(t-t')=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}G_\mathrm{r}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}\mathrm{d}\omega,$$

$$G_\mathrm{r}(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}G_\mathrm{r}(t)\mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{d}t. \qquad (16\cdot 19)$$

グリーン関数のフーリエ成分に対しては，グリーン関数そのものとまったく同じ記号を用い，それらの違いは独立変数で区別する．また時には，$\langle\!\langle A|B\rangle\!\rangle_\omega$ の記号を用いることもある：

$$\langle\!\langle A(t)B(t')\rangle\!\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\!\langle A|B\rangle\!\rangle_\omega\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}\mathrm{d}\omega. \qquad (16\cdot 19\text{ a})$$

(16・19) の第2式に $G_\mathrm{r}(t)$ に対する表式（16・1）を代入すると，

$$G_\mathrm{r}(\omega)=\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\theta(t-t')[\langle A(t)B(t')\rangle-\eta\langle B(t')A(t)\rangle]\mathrm{e}^{i\omega(t-t')}\mathrm{d}t$$

が得られる．この式の積分記号の中には階段関数のほかに，時間相関関数が入っている．それらの時間相関関数に対して（16・15）の表式を使うと

$$G_\mathrm{r}(\omega)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega' J_{BA}(\omega')(\mathrm{e}^{\hbar\omega'/\theta}-\eta)\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\,\mathrm{e}^{i(\omega-\omega')t}\theta(t) \qquad (16\cdot 20)$$

となる．

階段関数 $\theta(t)$ は

$$\theta(t)=\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\delta(t)\mathrm{d}t \qquad (\varepsilon\to 0,\ \varepsilon>0) \qquad (16\cdot 21)$$

と書かれる．あるいは

$$\delta(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ixt}\mathrm{d}x \tag{16・22}$$

によって，別の便利な形

$$\theta(t)=\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{-ixt}}{x+i\varepsilon}\mathrm{d}x \tag{16・23}$$

にも表わされる．

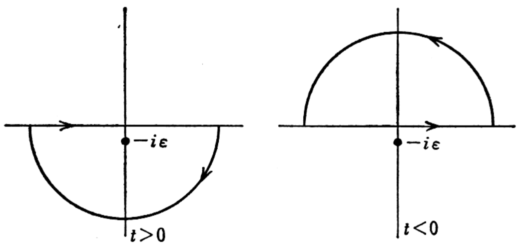


図 1

このように定義された関数が，実際に階段関数 θ の性質をもっていることは容易は確かめられる．x を複素関数とみなして，積分は図 1 の積分路をたどるとしよう．被積分関数は下半平面に極をもつ．$t>0$ のときは，積分路を下半平面で閉じさせなければならないから*，(16・23) の積分は 1 になる．$t<0$ のときは，積分路を上半平面で閉じさせなければならないから，(16・23) の積分はゼロになる．

(同じことであるが) 階段関数 θ は，また積分

$$\theta(t)=\frac{i}{2\pi}\int_{C_r}\mathrm{e}^{-ixt}\frac{\mathrm{d}x}{x}=\begin{cases}0 & (t<0),\\ 1 & (t>0)\end{cases}$$

と書いてもよい．ここで，積分は，図 2 の積分路 C_r に沿って行なわれる．

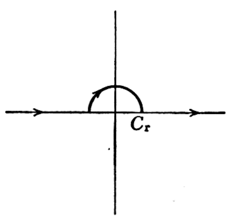


図 2

* (訳注)　$t>0$ ならば，x 複素平面の下半面上の円周上で，e^{-ixt} は $|x|\to\infty$ とともに 0 になるから，そのような円周で実軸上の積分を補い，閉じた積分路上の積分に (16・23) を書き直し，極 $x=-i\varepsilon$ における留数によってその値を求めればよい．

(16・23)，(16・22) を使って

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty}e^{i(\omega-\omega')t}\theta(t)dt=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\delta(\omega-\omega'-x)}{x+i\varepsilon}dx=\frac{1}{2\pi}\frac{1}{\omega-\omega'+i\varepsilon}$$

を得る．

したがって，遅延グリーン関数 $G_r(t)$ のフーリエ成分 $G_r(\omega)$ は

$$G_r(\omega)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}(e^{\hbar\omega'/\theta}-\eta)J_{BA}(\omega')\frac{d\omega'}{\omega-\omega'+i\varepsilon} \tag{16・24}$$

である．

先進グリーン関数のフーリエ成分 $G_a(\omega)$ に対し，同様の計算を繰り返すと，

$$G_a(\omega)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}(e^{\hbar\omega'/\theta}-\eta)J_{BA}(\omega')\frac{d\omega'}{\omega-\omega'-i\varepsilon} \tag{16・24 a}$$

が得られる．(16・24) と (16・24a) を一つの公式の形に書く：

$$G_{r,a}(\omega)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}(e^{\hbar\omega'/\theta}-\eta)J_{BA}(\omega')\frac{d\omega'}{\omega-\omega'\pm i\varepsilon} \tag{16・24 b}$$

ここで，正符号は添字 r に，負符号は添字 a に対応する．

これまでわれわれは ω を実数とみなしてきた．関数 (16・24b) は複素平面 ω に解析接続できる．ω を複素数とみなすと，

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}(e^{\hbar\omega'/\theta}-\eta)J_{BA}(\omega')\frac{d\omega'}{\omega-\omega'}=\begin{cases}G_r(\omega) & (\mathrm{Im}\omega>0),\\ G_a(\omega) & (\mathrm{Im}\omega<0)\end{cases} \tag{16・25}$$

が得られる．したがって，文献 15 にならって関数 $G_{r,a}(\omega)$ を，実軸上で特異性をもつ複素平面上の一つの解析関数とみなすことができる．今後は，ω を複素数とみなして添字 r, a は省略し，単に $G(\omega)$ と書く．すなわち，(16・25) は

$$G(\omega)=\langle\!\langle A|B\rangle\!\rangle_\omega=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}(e^{\hbar\omega'/\theta}-\eta)J_{BA}(\omega')\frac{d\omega'}{\omega-\omega'} \tag{16・26}$$

と書ける．

$G(\omega)$ の解析性は，分散式の理論で Bogolyubov と Parasyuk によって証明された定理から導かれる[73]．この定理にしたがうと，$G(\omega)$ が解析的であるためには，$G_r(t)$ [あるいは $G_a(t)$] がソボレフ-シュワルツの意味の超関数であることが，必要十分条件である．この条件は，それほど厳しい条件ではない．

はじめに，$G_r(\omega)$ の解析性を調べる．(16・19) から

$$G_r(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}G_r(t)e^{i\omega t}dt \tag{16・27}$$

ここで，$t<0$ に対して $G_r(t)=0$ である．

関数 $G_r(\omega)$ は，ω の上半平面の複素領域に解析接続できる．ω が，ゼロでない正か負

の虚数部 γ をもつものとしよう：

$$\omega = \mathrm{Re}\,\omega + i\,\mathrm{Im}\,\omega = \alpha + i\gamma, \qquad \gamma > 0.$$

そのとき，

$$G_r(\alpha + i\gamma) = \int_0^\infty G_r(t) e^{i\alpha t - \gamma t} dt \tag{16・28}$$

の形をとる．因子 $e^{-\gamma t}$ は，切断因子の役割をし，関数 $G_r(t)$ に関して十分に一般的な仮定の下に，積分（16・28）と ω に関するその導関数の収束性を保証する[73]．したがって，関数 $G_r(\omega)$ を上半平面に解析接続することができる．

同様に，関数 $G_a(\omega)$ を下半平面に解析接続できることも証明できる：

$$\omega = \alpha + i\gamma, \qquad \gamma < 0.$$

実軸に沿って切断を入れると，関数

$$G(\omega) = \begin{cases} G_r(\omega) & (\mathrm{Im}\,\omega > 0), \\ G_a(\omega) & (\mathrm{Im}\,\omega < 0) \end{cases} \tag{16・29}$$

を二つの分枝から成る1価の解析関数とみなすことができる．二つの分枝のうち一つは複素数 ω の上半平面で，他の分枝は下半平面でそれぞれ定義される．

$G(\omega)$ が与えられると，関係式

$$G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon) = \frac{1}{i\hbar}(e^{\hbar\omega/\theta} - \eta) J_{BA}(\omega) \tag{16・30}$$

によってスペクトル強度 $J_{BA}(\omega)$ が見つけられる．ここで，ω は実数で，$\varepsilon \to 0$ である．実際に，ω が実数のとき式（16・26）の差

$$G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\hbar\omega'/\theta} - \eta) J_{BA}(\omega') \left(\frac{1}{\omega' - \omega + i\varepsilon} - \frac{1}{\omega' - \omega - i\varepsilon} \right) d\omega'$$

と，δ 関数表示

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi i} \left(\frac{1}{x - i\varepsilon} - \frac{1}{x + i\varepsilon} \right) \tag{16・31}$$

を使うと，グリーン関数を応用するとき，重要な役割を果たす関係式（16・30）が得られる．

このように，何らかの方法でグリーン関数（16・9）の方程式の鎖を切断し，グリーン関数 $G(\omega)$ を求めることに成功すれば，（16・30）の助けによりスペクトル強度 $J_{BA}(\omega)$ が得られ，（16・15）の時間相関関数の表式を見つけることができる．

グリーン関数と相関関数のスペクトル強度との間の関係式として，簡単ではあるが重要なものをさらにいくつか述べる．

式（16・24），（16・24a）の被積分項に，シンボリックな恒等式

$$\frac{1}{\omega-\omega'\pm i\varepsilon}=\mathscr{P}\frac{1}{\omega-\omega'}\mp i\pi\delta(\omega-\omega') \tag{16・32}$$

を代入する．ここに，$\varepsilon\to 0$, $\varepsilon>0$, $\mathscr{P}$ は，主値積分をとることを示す．$\omega-\omega'$ は実数変数とみなされ，

$$\begin{aligned} G_{\mathrm{r}}(\omega)&=\frac{1}{2\pi\hbar}\mathscr{P}\int_{-\infty}^{\infty}(\mathrm{e}^{\hbar\omega'/\theta}-\eta)J_{BA}(\omega')\frac{\mathrm{d}\omega'}{\omega-\omega'}-\frac{i}{2\hbar}(\mathrm{e}^{\hbar\omega/\theta}-\eta)J_{BA}(\omega),\\ G_{\mathrm{a}}(\omega)&=\frac{1}{2\pi\hbar}\mathscr{P}\int_{-\infty}^{\infty}(\mathrm{e}^{\hbar\omega'/\theta}-\eta)J_{BA}(\omega')\frac{\mathrm{d}\omega'}{\omega-\omega'}+\frac{i}{2\hbar}(\mathrm{e}^{\hbar\omega/\theta}-\eta)J_{BA}(\omega) \end{aligned} \tag{16・33}$$

が得られる*．これからグリーン関数の実数部と虚数部の間の関係が導かれる．[$J_{BA}(\omega)$ は実数と仮定されている．]

$$\begin{aligned} \mathrm{Re}\,G_{\mathrm{r}}(\omega)&=\frac{1}{\pi}\mathscr{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{Im}\,G_{\mathrm{r}}(\omega')}{\omega'-\omega}\mathrm{d}\omega',\\ \mathrm{Re}\,G_{\mathrm{a}}(\omega)&=-\frac{1}{\pi}\mathscr{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{Im}\,G_{\mathrm{a}}(\omega')}{\omega'-\omega}\mathrm{d}\omega'. \end{aligned} \tag{16・34}$$

関係式（16・34）が**分散式**とよばれる†．スペクトル強度が実数であれば，式（16・34）は（16・33）から直接導かれる．なぜなら，

$$\begin{aligned} \mathrm{Im}\,G_{\mathrm{r}}(\omega)&=-\frac{1}{2\hbar}(\mathrm{e}^{\hbar\omega/\theta}-\eta)J_{BA}(\omega),\\ \mathrm{Im}\,G_{\mathrm{a}}(\omega)&=\frac{1}{2\hbar}(\mathrm{e}^{\hbar\omega/\theta}-\eta)J_{BA}(\omega) \end{aligned} \tag{16・34 a}$$

だからである．しかし，(16・34) が成り立つのはこの場合だけではなく，それは複素数 ω の上半平面の $G_{\mathrm{r}}(\omega)$ と下半平面の $G_{\mathrm{a}}(\omega)$ の解析性から導かれる［(16・28) 参照]．実際に，$G_{\mathrm{r}}(\omega)$ が上半平面で解析的であり，$G_{\mathrm{a}}(\omega)$ が下半平面で解析的であれば，それらはコーシーの積分形で表わせる：

$$\begin{aligned} G_{\mathrm{r}}(\omega)&=\frac{1}{2\pi i}\int_{i\delta-\infty}^{i\delta+\infty}\frac{G_{\mathrm{r}}(\omega')}{\omega'-\omega}\mathrm{d}\omega' \qquad (\mathrm{Im}\,\omega>\delta>0),\\ G_{\mathrm{a}}(\omega)&=-\frac{1}{2\pi i}\int_{-i\delta-\infty}^{-i\delta+\infty}\frac{G_{\mathrm{a}}(\omega')}{\omega'-\omega}\mathrm{d}\omega' \qquad (\mathrm{Im}\,\omega<-\delta<0). \end{aligned} \tag{16・35}$$

任意の正の δ に対して

---

* 関係式（16・33）は，コーシー積分において ω 点が積分径路上に近づいたときの，その積分の値に関するよく知られた性質を表わす．これは，はじめ 1873 年に Sokhotskii により，ついで 1908 年に Plemel によって与えられた．Lavrent'ev, Shabat の複素変数関数の理論に関する教科書[74]を参照のこと．

† （訳注） クラマース-クローニッヒの公式ともよばれる．

$$|G_{\mathrm{r,a}}(\omega)| \leq \frac{A(\delta)}{|\omega|} \qquad (\mathrm{Im}\,\omega > \delta \text{ あるいは } \mathrm{Im}\,\omega < -\delta \text{ のとき})$$

であると仮定すれば，閉じた半径 R の積分路をたどる積分は上（あるいは下）半平面で，$R \to \infty$ のときゼロになる．

$\delta \to 0$ として，積分路を実軸上に移せば，

$$G_{\mathrm{r,a}}(\omega) = \pm \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_{\mathrm{r,a}}(\omega')}{\omega' - \omega} \mathrm{d}\omega'. \tag{16・36}$$

さらに，$\omega \to \omega \pm i\varepsilon (\varepsilon \to 0)$ として，ω 点を実軸上に移すと，(16・36) は

$$G_{\mathrm{r,a}}(\omega) = \pm \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_{\mathrm{r,a}}(\omega')}{\omega' - \omega \mp i\varepsilon} \mathrm{d}\omega' \tag{16・36 a}$$

の形に書き換えられる．恒等式 (16・32) を考慮すると，(16・36 a) から分散式 (16・34) が導ける．

したがって，分散式を導くには，$\mathrm{G_r}(t-t')$ [あるいは $G_{\mathrm{a}}(t-t')$] の詳細な値を必要とせず，$G_{\mathrm{r}}(t-t')$ [あるいは $G_{\mathrm{a}}(t-t')$] が遅延関数（あるいは先進関数）であること，すなわち，$t<t'$（あるいは $t>t'$）のときゼロになり，$\omega \to \infty$ のとき，フーリエ成分が十分速やかにゼロになることを知るだけで十分である．グリーン関数のスペクトル表示 (16・26) と分散式 (16・34) から直接運動論的係数のスペクトル表示と分散式が導かれる．というのは，運動論的係数のスペクトル表示と分散式は，遅延グリーン関数を用いて表わされるからである [(15・66 a) 参照]．これらの問題については，揺動-散逸定理に関する次の節で考える．

以上，不可逆過程の理論に用いられる遅延，先進グリーン関数のスペクトル表示を考察してきた．しかし，統計物理では，因果グリーン関数もかなりひんぱんに用いられ，これを取り扱うダイヤグラムの技法が考案されている[60-64,75]．因果グリーン関数のスペクトル表示については文献 76, 60, 61 を参照されたい．

16・4 総　和　則

グリーン関数に対してスペクトル分解が存在するので，グリーン関数に対してある簡単な恒等式（総和則）が導かれる．総和則は，非平衡過程，たとえば，電気伝導の理論や磁気の理論に応用される[1,3,4]．

遅延グリーン関数の定義から

$$\langle\!\langle A|B\rangle\!\rangle_{\omega}{}^{\mathrm{r}} = \int_{-\infty}^{\infty} \langle\!\langle AB(t)\rangle\!\rangle^{\mathrm{r}} \mathrm{e}^{-i\omega t} \mathrm{d}t. \tag{16・37}$$

この関係式をすべての ω に関して積分すると，

$$\int_{-\infty}^{\infty}\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{\mathrm{r}}\mathrm{d}\omega=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\int_{-\infty}^{0}\frac{1}{i\hbar}\langle[A,\ B(t)]\rangle \mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t$$

$$=\int_{-\infty}^{0}\frac{2\pi}{i\hbar}\langle[A,\ B(t)]\rangle\delta(t)\mathrm{d}t$$

が得られる．したがって，遅延グリーン関数に対して，恒等式

$$\int_{-\infty}^{\infty}\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{\mathrm{r}}\mathrm{d}\omega=\frac{\pi}{i\hbar}\langle[A(0),\ B(0)]\rangle \tag{16・38}$$

が成り立つ*．これは**総和則**とよばれる．この名称の由来は，この種の関係式が，はじめ行列の形で得られ，量子状態に関する和を含んでいたことによる．

先進グリーン関数に対しても同様の関係式が成り立つが，右辺の符号だけ異なる：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{\mathrm{a}}\mathrm{d}\omega=-\frac{\pi}{i\hbar}\langle[A(0),\ B(0)]\rangle. \tag{16・38 a}$$

別の形の総和則を得るためには，$\langle[A,\ B(t)]\rangle|_{t=-\infty}=0$ とおいて（16・37）を部分積分する．それによって

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{\mathrm{r}}=\frac{1}{\hbar\omega}\langle[A(0),\ B(0)]\rangle-\frac{1}{\hbar\omega}\int_{-\infty}^{0}\left\langle\left[A,\ \frac{\mathrm{d}B(t)}{\mathrm{d}t}\right]\right\rangle \mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t$$

が得られる．したがって，

$$\int_{-\infty}^{\infty}\{\hbar\omega\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{\mathrm{r}}-\langle[A(0),\ B(0)]\rangle\}\mathrm{d}\omega$$

$$=-2\pi\int_{-\infty}^{0}\left\langle\left[A,\ \frac{\mathrm{d}B(t)}{\mathrm{d}t}\right]\right\rangle\delta(t)\mathrm{d}t=-\pi\left\langle\left[A,\ \frac{\mathrm{d}B(t)}{\mathrm{d}t}\right]\right\rangle_{t=0} \tag{16・39}$$

であり，同様に，先進グリーン関数に対して

$$\int_{-\infty}^{\infty}\{\hbar\omega\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{\mathrm{a}}-\langle[A(0),\ B(0)]\rangle\}\mathrm{d}\omega=\pi\left\langle\left[A,\ \frac{\mathrm{d}B(t)}{\mathrm{d}t}\right]\right\rangle_{t=0} \tag{16・39 a}$$

となる．

（16・39），（16・39 a）の関係式は，第２種の総和則である．

（16・39）および（16・39 a）の左辺の積分が $\omega\to\infty$ で収束することから，遅延グリーン関数も先進グリーン関数も $\omega\to\infty$ で $1/\omega$ のようにふるまう：

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{\mathrm{r,a}}\approx\langle[A(0),\ B(0)]\rangle\frac{1}{\hbar\omega}. \tag{16・40}$$

ただし，これが成り立つのは，式（16・40）の交換子（あるいは反交換子）の平均がゼロでないときである．それがゼロであれば，（16・39），（16・39 a）の左辺の積分は，ω とと

---

*（訳注）δ 関数について $\int_{-\infty}^{0}\delta(t)\mathrm{d}t=\int_{0}^{\infty}\delta(t)\mathrm{d}t=1/2$ に注意せよ．

もにもっと速くゼロになる.

(16・37) を n 次まで部分積分すると, 次式が得られる:

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega{}^{\mathrm{r}}=\frac{1}{\hbar\omega}\left\{\langle[A(0),\ B(0)]\rangle+\sum_{k=1}^{n}\left\langle\left[A,\ \frac{\mathrm{d}^kB(t)}{\mathrm{d}t^k}\right]\right\rangle_{t=0}\frac{1}{(i\omega)^k}\right\}$$

$$-\frac{i}{(i\omega)^{n+1}}\int_{-\infty}^{0}\left\langle\left[A,\ \frac{\mathrm{d}^{n+1}B(t)}{\mathrm{d}t^{n+1}}\right]\right\rangle \mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t. \qquad (16\cdot41)$$

これから, 第2種の総和則をもっと一般化したものが得られる. すなわち,

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left\{\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega{}^{\mathrm{r}}-\frac{1}{\hbar\omega}\left\{\langle[A,\ B]\rangle-\sum_{k=1}^{n}\left\langle\left[A,\ \frac{\mathrm{d}^kB(t)}{\mathrm{d}t^k}\right]\right\rangle_{t=0}\frac{1}{(i\omega)^k}\right\}\right\}\omega^{n+1}\mathrm{d}\omega$$

$$=-\frac{\pi}{i^n}\left\langle\left[A,\ \frac{\mathrm{d}^{n+1}B(t)}{\mathrm{d}t^{n+1}}\right]\right\rangle_{t=0}. \qquad (16\cdot41\,\mathrm{a})$$

先進グリーン関数に対応するこのような式は, (16・41 a) の右辺の符号を変えた式である.

(16・41 a) から $n\to\infty$ で, 遅延と先進グリーン関数に共通な, $1/\omega$ のべきの漸近的展開式が得られる. 同様な展開式は, グリーン関数 (16・9) のフーリエ表示

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega=\frac{1}{\hbar\omega}\langle[A,\ B]\rangle-\frac{i}{\omega}\left\langle\left\langle A\left|\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t}\right.\right\rangle\right\rangle_\omega$$

を繰り返し, 繰り返し用いて, そこで $B\to\mathrm{d}B/\mathrm{d}t$, $\mathrm{d}B/\mathrm{d}t\to\mathrm{d}^2B/\mathrm{d}t^2$, … のように置き換えて, 時間微分を消去しても同様に得られる.

ここに述べた総和則は, 不可逆過程の理論, たとえば, 遅延グリーン関数を通して表わされる電気伝導度や磁化率テンソルの理論に応用される.

16・5 グリーン関数の対称性

本節では, 相関関数およびグリーン関数の対称性をしらべよう (文献 1, 77 参照).

遅延, 先進グリーン関数に関する定義 (16・1) から,

$$\langle\langle A(t)B(t')\rangle\rangle_{\mathrm{r}}=\eta\langle\langle B(t')A(t)\rangle\rangle_{\mathrm{a}} \qquad (16\cdot42)$$

が導かれる. すなわち, 交換子 ($\eta=1$) をもつ遅延グリーン関数は, 演算子を置き換えた同じ形の先進グリーン関数に等しく, 反交換子 ($\eta=-1$) をもつ遅延グリーン関数は, 演算子を置き換えると逆符号の先進グリーン関数に等しいことがわかる.

(16・1) で, 次のようにグリーン関数のフーリエ成分に移すと,

$$\langle\langle A(t)B(t')\rangle\rangle_{\mathrm{r}}=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega{}^{\mathrm{r}}\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}\mathrm{d}\omega,$$

$$\langle\langle B(t')A(t)\rangle\rangle_{\mathrm{a}}=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\langle B|A\rangle\rangle_\omega{}^{\mathrm{a}}\mathrm{e}^{-i\omega(t\ -t)}\mathrm{d}\omega.$$

それに対する対称条件

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega}{}^{r}=\eta\langle\langle B|A\rangle\rangle_{-\omega}{}^{a} \qquad (16\cdot 43)$$

が得られる．ここで，ω はいつも実数としている．

グリーン関数の複素面への解析接続（16・29）を用いると，対称条件（16・43）は，

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega}=\eta\langle\langle B|A\rangle\rangle_{-\omega} \qquad (16\cdot 43\,\mathrm{a})$$

の形に書ける．

遅延と先進のグリーン関数の表式（16・1）から複素共役をとると，もう一つの有用な対称性が得られる：

$$\langle\langle A(t)B(t')\rangle\rangle^{*}=\eta\langle\langle A^{+}(t)B^{+}(t')\rangle\rangle. \qquad (16\cdot 44)$$

エルミート演算子について，交換子として定義されたグリーン関数の場合には（すなわち，$A=A^{+}$，$B=B^{+}$，$\eta=1$ のとき），

$$\langle\langle A(t)B(t')\rangle\rangle^{*}=\langle\langle A(t)B(t')\rangle\rangle \qquad (16\cdot 44\,\mathrm{a})$$

が得られる．したがって，それは実数である．

演算子の運動方程式が時間反転，すなわち，変換

$$t\to -t,\qquad t'\to -t',\qquad i\to -i$$

に対して不変な場合には，グリーン関数は他にもまだいくつかの対称性をもっている†．たとえば，磁場が存在しないとき，粒子の運動方程式は時間反転に関して対称である．

A と B の運動方程式が時間反転に関して不変であるとしよう．そのとき $A\to\varepsilon_A A$，$B\to\varepsilon_B B$．ここで，速度の反転に対する演算子の偶奇性に応じて，ε_A，$\varepsilon_B=\pm 1$ である．スペクトル展開

$$\langle A(t)B(t')\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}J_{AB}(\omega)\mathrm{e}^{i\omega(t-t')}\mathrm{d}\omega \qquad (16\cdot 45)$$

を考える．変換 $t\to -t$，$t'\to -t'$，$i\to -i$ にさいし，この等式の左辺に $\varepsilon_A\varepsilon_B$ を掛け，右辺の $J_{AB}(\omega)$ を $J_{AB}{}^{*}(\omega)$ に換える（$i\to -i$ の置換の結果）．したがって，ここで扱っている場合では，

$$J_{AB}(\omega)=J^{*}{}_{AB}(\omega)\varepsilon_A\varepsilon_B,$$

$$J_{AB}(\omega)=J^{*}{}_{AB}(\omega)\qquad(\varepsilon_A\varepsilon_B=1). \qquad (16\cdot 46)$$

---

† （訳注）もっと正確にいうと，時間反転操作は反ユニタリー変換 TK を意味する．ここに，T は $t\to -t$ の変換演算，K はすべての状態ベクトルに対して複素共役をとる演算である．（文献 143 の 13 章を見よ．）第 2 量子化の表現では，時間反転操作によって，運動量の符号を変え，生成演算子を消滅演算子に，消滅演算子を生成演算子に変えねばならない．さらに，演算子の積の並べ方の順序を逆にしなければならない．（文献 144 の 12 章を見よ．）

すなわち，スペクトル強度は，偶奇性の等しい二つの演算子に対しては実数である．

式（16・45）とそれと共役な関係式

$$\langle B^+(t')A^+(t)\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}J_{AB}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}\mathrm{d}\omega \tag{16・46 a}$$

［ただし，（16・46a）ではスペクトル強度が実数であることを考慮した］を比較すれば，

$$\langle A(t)B(t')\rangle=\langle B^+(t)A^+(t')\rangle. \tag{16・47}$$

したがって

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega=\langle\langle B^+|A^+\rangle\rangle_\omega \tag{16・48}$$

が確かめられる．

磁場がゼロでないなら，時間相関関数のスペクトル強度はもはや実数ではないが，運動方程式は磁場の方向の反転（$\boldsymbol{H}\to-\boldsymbol{H}$）と同時に時間反転を行なっても不変なので，スペクトル強度は磁場がない場合の（16・46）のかわりに

$$J_{AB,\boldsymbol{H}}(\omega)=J^*_{AB,-\boldsymbol{H}}(\omega)\,\varepsilon_A\varepsilon_B \tag{16・49}$$

の対称性をもっている．したがって，グリーン関数は（16・47），（16・48）のかわりに，対称性

$$\begin{aligned}\langle\langle B^+(t)A^+(t')\rangle\rangle_{\boldsymbol{H}}&=\langle\langle A(t)B(t')\rangle\rangle_{-\boldsymbol{H}}\,\varepsilon_A\varepsilon_B,\\ \langle\langle B^+|A^+\rangle\rangle_{\omega,\boldsymbol{H}}&=\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega,-\boldsymbol{H}}\,\varepsilon_A\varepsilon_B\end{aligned} \tag{16・50}$$

が存在する．

これまで調べてきた対称関係は，次の17節で複素電気伝導度と感受率の性質を決定するのに必要である．

17. 揺動-散逸定理と分散式

外部摂動に対する系の応答を定める運動論的係数，あるいは感受率と平衡なゆらぎとの間の関係は，**揺動-散逸定理**とよばれる．電気伝導度に対する久保の公式は，揺動-散逸定理の特殊な場合である．一般的な場合の揺動-散逸定理は，はじめ線形回路における電気雑音の理論で知られたナイキストの定理[78]の一般化として，Callen と Welton[22] によって公式化された．その後，それはさらに一般化され，文献 79-81, 1, 11 などの研究では，不可逆過程の熱力学に適用されている．

15節ですでに，遅延グリーン関数を通して運動論的係数（あるいは一般的な感受率と電気伝導度）の表式が得られた．16節で，遅延グリーン関数の一般的性質が研究された．

運動論的係数と一般化された感受率に対するキャレン-ウェルトンの定理，分散式，総和則，および対称性は，すでに得られた性質から直接導かれる．

17・1　一般化された感受率に対する分散式，総和則，およびオンサガーの相反関係

時間に依存する力学的な摂動が，断熱的に加えられるものとする．その摂動は，ハミルトニアンに，

$$H_t^1 = -\sum_{j=1}^{n} F_j(t)\alpha_j, \tag{17・1}$$

$$F_j(t) \sim e^{\varepsilon t}, \quad \varepsilon>0, \quad t\to-\infty, \quad \text{のとき}$$

の項をつけ加えることによって表わされる．α_j は力学変数，$F_j(t)$ は変数 α_j に働く外部場の“力”，すなわち，α_j に共役な力 $F_j(t)$ は，既知の時間関数とみなされる．

摂動（17・1）は，n 成分ベクトルのスカラー積として表わすと便利である：

$$H_t^1 = -(\boldsymbol{F}(t)\cdot\boldsymbol{\alpha}), \tag{17・1 a}$$

ここで，

$$\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \cdots, \alpha_n), \qquad \boldsymbol{F}(t) = (F_1(t), \cdots, F_n(t)).$$

摂動（17・1）を採用し，統計平衡状態では $F_j^0=0$（あるいは $\langle\alpha_j\rangle_0=0$）と仮定する．もしそうでなく，統計平衡状態で $F_j^0\neq0$ であれば，摂動として（17・1）でなく相互作用エネルギーの平衡値からのずれ

$$H_t^1 = -\sum_{j=1}^{n}(F_j(t)-F_j^0)\alpha_j \tag{17・1 b}$$

を採用しなければならない．以下では，$F_j^0\neq0$ のとき $F_j(t)$ からこのパラメタの平衡値を差し引くことができると仮定して簡単に，摂動を（17・1）の形に書く．

摂動（17・1）に対する系の応答は，（15・47）によれば，

$$\langle\alpha\rangle = \langle\alpha\rangle_0 + \int_{-\infty}^{t} \boldsymbol{\kappa}(t-t')\cdot\boldsymbol{F}(t')\,\mathrm{d}t' \tag{17・2}$$

に等しい．ここに，

$$\boldsymbol{\kappa}(t-t') = -\langle\!\langle \boldsymbol{\alpha}(t)\boldsymbol{\alpha}(t')\rangle\!\rangle \tag{17・2 a}$$

は，成分

$$\kappa_{ik}(t-t') = -\langle\!\langle \alpha_i(t)\alpha_k(t')\rangle\!\rangle \tag{17・2 b}$$

の**一般化された応答行列**である．二重括弧は量子的な場合（15・48）と古典的な場合（15・19）の遅延グリーン関数を示す．

遅延グリーン関数がゼロでないのは，独立変数が正のときのみなので，$t<t'$ のときは常に

$$\kappa(t-t')=0 \qquad (t<t') \tag{17・3}$$

である．これは**因果律**を表わす．すなわち，系の応答は，それを引き起こす摂動に時間的に先行することはありえない．応答行列のあらわな表式（17・2a）が存在しない現象論では，因果律（17・3）が理論の基本的な物理的要請として使われる[82]．

関数 $\boldsymbol{F}(t)$, $\langle\boldsymbol{\alpha}\rangle$ をフーリエ積分で展開する：

$$\langle\boldsymbol{\alpha}\rangle=\langle\boldsymbol{\alpha}\rangle_0+\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\boldsymbol{\alpha}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}\omega,$$

$$\boldsymbol{F}(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\boldsymbol{F}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}\omega \tag{17・4}$$

ここで，$\boldsymbol{\alpha}(\omega)$, $\boldsymbol{F}(\omega)$ はフーリエ成分である：

$$\boldsymbol{\alpha}(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}(\langle\boldsymbol{\alpha}\rangle-\langle\boldsymbol{\alpha}\rangle_0)\mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{d}t,$$

$$\boldsymbol{F}(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\boldsymbol{F}(t)\mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{d}t. \tag{17・4a}$$

展開式（17・4）を（17・2）に代入すると，積分式のかわりに線形応答の代数式が得られる：

$$\boldsymbol{\alpha}(\omega)=\kappa(\omega)\cdot\boldsymbol{F}(\omega) \tag{17・5}$$

ここに，

$$\kappa_{ik}(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\kappa_{ik}(t)\mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{d}t=-\langle\!\langle\alpha_i|\alpha_k\rangle\!\rangle_\omega=\int_0^{\infty}\int_0^{\beta}\langle\dot{\alpha}_k\alpha_i(t+i\hbar\lambda)\rangle\mathrm{e}^{i\omega t-\varepsilon t}\mathrm{d}t\mathrm{d}\lambda \tag{17・5 a}$$

は，**一般化された感受率の行列**である*．（17・5a）は，久保の揺動-散逸定理を表わしている．

一般化された感受率は遅延グリーン関数によって表わされ，16 節で論じた遅延グリーン

* たとえば，文献 82 などでは，一般化された感受率行列 $\boldsymbol{\kappa}(\omega)$ のほかに，一般化されたアドミッタンス行列

$$Y(\omega)=-i\omega\kappa(\omega)$$

や，その逆数の一般化されたインピーダンス行列

$$Z(\omega)=i\omega^{-1}\kappa^{-1}(\omega)$$

を導入している．そうすると，線形応答方程式（17・5）は，

$$\boldsymbol{\alpha}(\omega)=\frac{1}{-i\omega}Y(\omega)\cdot\boldsymbol{F}(\omega)$$

となる．ここに，

$$Y(\omega)=i\omega\langle\!\langle\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{\alpha}\rangle\!\rangle_\omega$$

である．

関数の性質はすべてこの感受率にも適用できる.

$\kappa(\omega)$ を，次のように実数部と虚数部に分ける：

$$\kappa(\omega)=\kappa'(\omega)+i\kappa''(\omega). \qquad (17\cdot 6)$$

(16・34) から，**一般化された感受率に対する分散式**，あるいは**クラマース-クローニッヒの公式**が得られる：

$$\kappa'(\omega)=\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\kappa''(u)}{u-\omega}\mathrm{d}u, \qquad \kappa''(\omega)=-\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\kappa'(u)}{u-\omega}\mathrm{d}u. \qquad (17\cdot 7)$$

屈折率の実数部と虚数部に対する同様の関係は，1926–1927年にはじめて Kramers[83] と Kronig[84] によって，古典電気力学の範囲で得られている.

$\boldsymbol{\alpha}$ および $\boldsymbol{F}(t)$ は実数であるから

$$\boldsymbol{\alpha}(\omega)=\boldsymbol{\alpha}^*(-\omega), \qquad \boldsymbol{F}(\omega)=\boldsymbol{F}^*(-\omega) \qquad (17\cdot 8)$$

したがって

$$\kappa(\omega)=\kappa^*(-\omega). \qquad (17\cdot 9)$$

これより，一般化された感受率 $\kappa(\omega)$ の実数部は ω に関して偶関数で，虚数部は奇関数であることがわかる：

$$\kappa'(\omega)=\kappa'(-\omega), \qquad \kappa''(\omega)=-\kappa''(-\omega). \qquad (17\cdot 9\,\mathrm{a})$$

(17・9a) を考慮すると，クラマース-クローニッヒの公式は，

$$\begin{aligned}\kappa'(\omega)&=\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty}\kappa''(u)\frac{2u}{u^2-\omega^2}\mathrm{d}u,\\ \kappa''(\omega)&=-\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty}\kappa'(u)\frac{2\omega}{u^2-\omega^2}\mathrm{d}u\end{aligned} \qquad (17\cdot 10)$$

の形に書くことができる.

遅延グリーン関数に対する総和則 (16・38)，(16・39) から，一般化された感受率に対する総和則が導かれる：

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\kappa_{ik}(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{i}{\hbar}\langle[\alpha_i,\ \alpha_k]\rangle,\\ &\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\{\hbar\omega\kappa_{ik}(\omega)+\langle[\alpha_i,\ \alpha_k]\rangle\}\mathrm{d}\omega=\left\langle\left[\alpha_i,\ \frac{\mathrm{d}\alpha_k}{\mathrm{d}t}\right]_{t=0}\right\rangle.\end{aligned} \qquad (17\cdot 11)$$

グリーン関数の対称性 (16・50) からは，一般化された感受率に対して

$$\kappa_{ik}(\omega,\ \boldsymbol{H})=\kappa_{ki}(\omega,\ -\boldsymbol{H})\varepsilon_i\varepsilon_k, \qquad \varepsilon_i,\ \varepsilon_k=\pm 1, \qquad (17\cdot 12)$$

磁場がない場合

$$\kappa_{ik}(\omega)=\kappa_{ki}(\omega)\varepsilon_i\varepsilon_k \qquad (17\cdot 12\,\mathrm{a})$$

が導かれる.

感受率を対称部と反対称部

$$\kappa_{ik}{}^{\mathrm{s}}=\frac{1}{2}(\kappa_{ik}+\kappa_{ki}),\qquad \kappa_{ik}{}^{\mathrm{a}}=\frac{1}{2}(\kappa_{ik}-\kappa_{ki}) \tag{17・13}$$

に分けると，磁場 $\boldsymbol{H}$ の反転に関して κ^{s} は偶関数，κ^{a} は奇関数であることが確かめられる：

$$\kappa_{ik}{}^{\mathrm{s}}(\omega,\boldsymbol{H})=\kappa_{ki}{}^{\mathrm{s}}(\omega,-\boldsymbol{H}),\qquad \kappa_{ik}{}^{\mathrm{a}}(\omega,\boldsymbol{H})=-\kappa_{ki}{}^{\mathrm{a}}(\omega,-\boldsymbol{H}),\qquad \text{ただし，}\varepsilon_i\varepsilon_k=1. \tag{17・14}$$

対称性（17・12)，(17・14）は，一般化された感受率に対する**オンサガーの相反関係**とよばれる．これらの対称性は，このように，力学的摂動に対する系の線形応答理論，および運動方程式が磁場の反転 $\boldsymbol{H}\to-\boldsymbol{H}$ と同時に時間反転をしても不変である事実から導かれる．それらはまた，不可逆過程がどんな摂動（力学的摂動か熱的摂動）によって引き起こされるかにかかわらず，運動論的係数に対して一般に成立する．

運動論的係数の相反関係は，1931 年 Onsager によって確立された[85]．彼はゆらぎが時間的に減衰する仕方に関する一つの仮説，すなわち，ゆらぎの平均的な減衰は平衡からの巨視的なずれと同じ現象論的方程式にしたがうという要請を立て，これと粒子の運動方程式が時間および磁場の反転に関して不変であることによってこの関係を導いた．

オンサガーの相反関係は，微視的運動方程式の不変性を巨視的レベルに反映させる．この相反関係は不可逆過程の理論において重要な意味をもち，非平衡熱力学は事実上すべてこれに基づいているといえよう．非平衡熱力学に関しては，De Groot と Mazur の著書[82]，および文献 86-90 の著書が詳しい．なお，オンサガーの相反関係に関しては，17・3 項で立ち戻って議論し，また熱的摂動の場合に対しては，Ⅳ 章で再びこれを論ずる．

17・2 一般化された感受率に対するキャレン-ウェルトンの揺動-散逸定理

揺動-散逸定理は，散逸過程の特性［たとえば，複素感受率 $\kappa_{ik}(\omega)$，あるいは伝導度 $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$］と，系の平衡なゆらぎを関係づける．すなわち，この定理は，平衡の性質を用いて非平衡の性質を表わす．

17・1 項で久保のゆらぎの定理（17・5a）を考察した．キャレン-ウェルトンの揺動-散逸定理は，久保の公式の別の表現法である．この定理は，線形応答理論と遅延グリーン関数のスペクトル表現（16・24）から導かれる．複素感受率 $\kappa_{ik}(\omega)$ に対して

$$\kappa_{ik}(\omega)=-\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}(\mathrm{e}^{\hbar u/\theta}-1)J_{\alpha_k\alpha_i}(u)\frac{\mathrm{d}u}{\omega-u+i\varepsilon}$$

$$=\frac{i}{2\hbar}(e^{\hbar\omega/\theta}-1)J_{\alpha_k\alpha_i}(\omega)-\frac{1}{2\pi\hbar}\mathscr{P}\int_{-\infty}^{\infty}(e^{\hbar u/\theta}-1)J_{\alpha_k\alpha_i}(u)\frac{du}{\omega-u} \tag{17・15}$$

を得る．ここで

$$J_{\alpha_k\alpha_i}(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\langle(\alpha_k(t)-\langle\alpha_k\rangle_0)(\alpha_i(t')-\langle\alpha_i\rangle_0)\rangle e^{-i\omega(t-t')}dt \tag{17・15 a}$$

は，α_k と α_i の間の時間相関関数のフーリエ成分である．時間相関関数（17・15a）では平衡集団に関して平均値をとるが，ここではこのことを括弧の下添字の記号0でわざわざ表わすことはしない．ただ，$\langle\alpha_k\rangle_0$ に対してだけこの記号をつけることにする．

式（17・15）は，平衡なゆらぎのスペクトル強度（17・15a）によって複素感受率を表わし，**キャレン-ウェルトンの揺動-散逸定理**を表現する．古典的な場合，（17・15）で極限 $\hbar\to0$ をとると，次式が得られる：

$$\kappa_{ik}(\omega)=-\frac{1}{2\pi\theta}\int_{-\infty}^{\infty}J_{\alpha_k\alpha_i}(u)\frac{u\,du}{\omega-u+i\varepsilon}. \tag{17・15 b}$$

（16・16a）を使ってスペクトル強度 $J_{\alpha_k\alpha_i}(\omega)$ を，$J_{\alpha_i\alpha_k}(-\omega)$ で表わす：

$$J_{\alpha_k\alpha_i}(\omega)=J_{\alpha_i\alpha_k}(-\omega)e^{-\hbar\omega/\theta}. \tag{17・16}$$

さらに次のように，特殊な時間相関関数を導入する：

$$\{\alpha_k(t),\ \alpha_i(t')\}=\frac{1}{2}[\langle\alpha_k(t)\alpha_i(t')\rangle+\langle\alpha_i(t')\alpha_k(t)\rangle]. \tag{17・17}$$

これは，置換 $t\to t'$ と同時に i, k を入れ換えても不変であり，（17・16）から導かれるように，そのフーリエ成分は次のようになる：

$$J_{\{\alpha_k\alpha_i\}}(\omega)=\frac{1}{2}\{J_{\alpha_k\alpha_i}(\omega)+J_{\alpha_i\alpha_k}(-\omega)\}=J_{\alpha_k\alpha_i}(\omega)\frac{1}{2}(1+e^{\hbar\omega/\theta}). \tag{17・17 a}$$

（17・17a）を考慮すれば，（17・15）の揺動-散逸定理は

$$\kappa_{ik}(\omega)=-\frac{1}{\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\tanh\frac{\hbar u}{2\theta}J_{\{\alpha_k\alpha_i\}}(u)\frac{du}{\omega-u+i\varepsilon} \tag{17・18}$$

の形に書き換えられる．

ここまでは，一般化された感受率を時間相関関数によって表わしてきた．ゆらぎを一般化された感受率で表わすと，逆の関係が得られる．揺動-散逸の定理を Callen と Welton がはじめて得たのはこの形であった．

式（17・18）から

$$\kappa_{ik}^*(\omega)-\kappa_{ki}(\omega)=-\frac{1}{\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\tanh\frac{\hbar u}{2\theta}\left[J^*_{\{\alpha_k\alpha_i\}}(u)\frac{1}{\omega-u-i\varepsilon}-J_{\{\alpha_i\alpha_k\}}(u)\frac{1}{\omega-u+i\varepsilon}\right]du$$

が導かれる．仮定されたエルミート性 α_i, α_k の結果

$$J^*_{\alpha_k\alpha_i}(u)=J_{\alpha_i\alpha_k}(u)$$

を考慮すると,

$$\kappa_{ik}^*(\omega)-\kappa_{ki}(\omega)=\frac{2}{i\hbar}\tanh\frac{\hbar\omega}{2\theta}J_{\{\alpha_i\alpha_k\}}(\omega), \tag{17・19}$$

すなわち,

$$\mathrm{Im}\kappa_{ik}^{\mathrm{s}}(\omega)=\frac{1}{\hbar}\tanh\frac{\hbar\omega}{2\theta}\mathrm{Re}\,J_{\{\alpha_i\alpha_k\}}(\omega),\qquad \mathrm{Re}\,\kappa_{ik}^{\mathrm{a}}(\omega)=\frac{1}{\hbar}\tanh\frac{\hbar\omega}{2\theta}\mathrm{Im}\,J_{\{\alpha_i\alpha_k\}}(\omega) \tag{17・19 a}$$

と逆の関係

$$\{(\alpha_i(t)-\langle\alpha_i\rangle_0),\ (\alpha_k(t')-\langle\alpha_k\rangle_0)\}=\frac{i\hbar}{4\pi}\int_{-\infty}^{\infty}[\kappa_{ik}^*(\omega)-\kappa_{ki}(\omega)]\coth\frac{\hbar\omega}{2\theta}e^{i\omega(t-t')}d\omega \tag{17・19 b}$$

が得られ, これから $t=t'$ のとき

$$\{(\alpha_i-\langle\alpha_i\rangle_0),\ (\alpha_k-\langle\alpha_k\rangle_0)\}=\frac{i\hbar}{4\pi}\int_{-\infty}^{\infty}[\kappa_{ik}^*(\omega)-\kappa_{ki}(\omega)]\coth\frac{\hbar\omega}{2\theta}d\omega \tag{17・19 c}$$

が導かれる.

特に変数がただ一つであれば, 次の式が得られる:

$$\langle(\alpha-\langle\alpha\rangle_0)^2\rangle=\frac{\hbar}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\kappa''(\omega)\coth\frac{\hbar\omega}{2\theta}d\omega. \tag{17・19 d}$$

(17・19), (17・19 c) は, Callen, Barash, Jackson[81] によって得られ, (17・19 d) は Callen, Welton[22] によって得られた. (17・19 c), (17・19 d) は, 総和則の形をしている (16・4項を参照のこと).

17・3　流れと力の間の線形関係; 運動論的係数とその性質

力学変数 α_j の時間変化の割合 $\dot{\alpha}_j$ は, **流れの演算子**とよばれ, その平均値 $\langle\dot{\alpha}_j\rangle$ は**流れ**とよばれる.

$$\langle\dot{\alpha}_j\rangle_0=\frac{d}{dt}\langle\alpha_j\rangle_0=0$$

なので, 統計平衡状態で流れは存在しない. したがって, 流れは非平衡状態に特有なものである.

流れの n 成分ベクトル演算子を導入すると便利である:

$$\dot{\boldsymbol{\alpha}}=(\dot{\alpha}_1,\ \cdots,\ \dot{\alpha}_n).$$

力 $\boldsymbol{F}(t)$ が十分に小さければ, 線形応答理論によって流れと力の関係が求められる.

摂動 (17・1) の影響を受けると, (15・47) にしたがって, 系には流れ

$$\langle \dot{\alpha}_i \rangle = \sum_k \int_{-\infty}^{t} L_{ik}(t-t')F_k(t')\mathrm{d}t' \tag{17・20}$$

あるいは

$$\langle \dot{\boldsymbol{\alpha}} \rangle = \int_{-\infty}^{t} L(t-t')\cdot \boldsymbol{F}(t')\mathrm{d}t' \tag{17・20 a}$$

が生ずる．ここに

$$L(t-t') = -\langle\!\langle \dot{\boldsymbol{\alpha}}(t)\boldsymbol{\alpha}(t') \rangle\!\rangle \tag{17・20 b}$$

は，成分

$$L_{ik}(t-t') = -\langle\!\langle \dot{\alpha}_i(t)\alpha_k(t') \rangle\!\rangle = \int_0^{\beta} \langle \dot{\alpha}_k(t'-i\hbar\lambda)\dot{\alpha}_i(t) \rangle \mathrm{d}\lambda \tag{17・20 c}$$

をもつテンソルである．

関係式（17・20），（17・20 a）は**力と流れの間の線形関係**とよばれる．

線形関係式（17・20）は，遅延形の積分関係式である．力 $F_j(t)$ と流れ $\langle \dot{\alpha}_i \rangle$ をフーリエ積分で展開すると，力の流れのフーリエ成分間の代数関係が得られる：

$$\boldsymbol{\alpha}(\omega) = L(\omega)\cdot \boldsymbol{F}(\omega), \tag{17・21}$$

ここで

$$L_{ik}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} L_{ik}(t)\mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{d}t = -\langle\!\langle \dot{\alpha}_i | \alpha_k \rangle\!\rangle_\omega = \int_0^{\infty}\int_0^{\beta} \langle \dot{\alpha}_k \dot{\alpha}_i(t+i\hbar\lambda) \rangle \mathrm{e}^{i\omega t-\varepsilon t}\mathrm{d}t\mathrm{d}\lambda \tag{17・21 a}$$

は，周波数 ω の周期的過程に対する**運動論的係数のテンソル**であり，

$$\dot{\boldsymbol{\alpha}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \dot{\boldsymbol{\alpha}} \rangle \mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{d}t \tag{17・21 b}$$

は，流れのフーリエ成分である．

関数 $L_{ik}(t-t')$ が本質的に 0 でないのは $|t-t'|\sim\tau$（τ は相関時間）の領域だけで，$|t-t'|\to\infty$ のときは 0 に近づく．もし力 $F_k(t')$ が，時間 τ の間の変化を無視できるほどに十分緩やかな時間変化をするならば，（17・20）の右辺の積分記号の外に，点 $t'=t$ で緩やかに変化する関数 $F_k(t')$ を出すことができる．そのとき，遅延型の線形関係（17・20）は，力と流れの瞬間的な値を関係づける普通の線形関係に移る：

$$\langle \dot{\alpha}_i \rangle = \sum_k L_{ik}F_k(t), \tag{17・22}$$

ここに

$$\begin{aligned} L_{ik} &= \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-\varepsilon t} L_{ik}(t)\mathrm{d}t = -\int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-\varepsilon t}\frac{1}{i\hbar}\langle [\dot{\alpha}_i(t),\ \alpha_k] \rangle \mathrm{d}t \\ &= \int_0^{\infty}\int_0^{\beta} \mathrm{e}^{-\varepsilon t}\langle \dot{\alpha}_k \dot{\alpha}_i(t+i\hbar\lambda) \rangle \mathrm{d}t\mathrm{d}\lambda = \int_{-\infty}^{0}\int_0^{\beta} \mathrm{e}^{\varepsilon t}\langle \dot{\alpha}_i \dot{\alpha}_k(t+i\hbar\lambda) \rangle \mathrm{d}t\mathrm{d}\lambda \qquad (\varepsilon>0) \end{aligned} \tag{17・22 a}$$

は，定常的過程に対する**運動論的係数のテンソル**である．

17・2項で導入された一般化された感受率 $\kappa_{ik}(\omega)$ (17・5a) は，(17・21a) の運動論的係数 $L_{ik}(\omega)$ と，次の関係式で結ばれている：

$$L_{ik}(\omega)=\frac{1}{i\hbar}\langle[\alpha_i,\ \alpha_k]\rangle-i\omega\kappa_{ik}(\omega). \tag{17・23}$$

この関係式は，(17・21a) を部分積分すれば得られる．(17・23) から，感受率の虚数部が運動論的係数の実数部と関係づけられることがわかる．

運動論的係数 $L_{ik}(\omega)$ の分散関係は，(16・34) から導かれる：

$$\begin{aligned}L_{ik}'(\omega)&=\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{L_{ik}''(u)}{u-\omega}\mathrm{d}u,\\ L_{ik}''(\omega)&=-\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{L_{ik}'(u)}{u-\omega}\mathrm{d}u,\\ L_{ik}(\omega)&=L_{ik}'(\omega)+iL_{ik}''(\omega).\end{aligned} \tag{17・24}$$

これらは $\kappa_{ik}(\omega)$ に対するものと同じ形をしている．

$\langle\dot{\boldsymbol{\alpha}}\rangle$, $\boldsymbol{F}(t)$ が実数であることから，運動論的係数の性質が導かれる：

$$L_{ik}(\omega)=L_{ik}^*(-\omega). \tag{17・25}$$

これを考慮すると，(17・24) は，

$$\begin{aligned}L_{ik}'(\omega)&=\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{0}^{\infty}L_{ik}''(u)\frac{2u}{u^2-\omega^2}\mathrm{d}u,\\ L_{ik}''(\omega)&=-\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{0}^{\infty}L_{ik}'(u)\frac{2\omega}{u^2-\omega^2}\mathrm{d}u\end{aligned} \tag{17・24a}$$

に変換される．

総和則 (16・38)，(16・39) は，運動論的係数に対して，次の関係式を与える：

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}L_{ik}(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{i}{\hbar}\langle[\dot{\alpha}_i,\ \alpha_k]\rangle,\\ &\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\{\hbar\omega L_{ik}(\omega)+\langle[\dot{\alpha}_i,\ \alpha_k]\rangle\}\mathrm{d}\omega=\left\langle\left[\frac{\mathrm{d}\alpha_i}{\mathrm{d}t},\ \frac{\mathrm{d}\alpha_k}{\mathrm{d}t}\right]\right\rangle_{t=0}.\end{aligned} \tag{17・26}$$

磁場の方向の反転と同時に時間反転を行なっても運動方程式が不変であることに基づくグリーン関数の対称性から，動的運動論的係数の対称性

$$L_{ik}(\omega,\ \boldsymbol{H})=L_{ki}(\omega,\ -\boldsymbol{H})\varepsilon_i\varepsilon_k \tag{17・27}$$

と静的運動論的係数 ($\omega=0$) の対称性

$$L_{ik}(\boldsymbol{H})=L_{ki}(-\boldsymbol{H})\varepsilon_i\varepsilon_k \qquad [L_{ik}(\boldsymbol{H})=L_{ik}(0,\ \boldsymbol{H})] \tag{17・27a}$$

が導かれる．またこの関係から，対称部と反対称部

$$L_{ik}{}^{s}=\frac{1}{2}(L_{ik}+L_{ki}),\qquad L_{ik}{}^{a}=\frac{1}{2}(L_{ik}-L_{ki})$$

に対して，次の対称条件が得られる：

$$\begin{aligned}L_{ik}{}^{s}(\omega,\ \boldsymbol{H})&=L_{ki}{}^{s}(\omega,\ -\boldsymbol{H})\varepsilon_i\varepsilon_k,\\ L_{ik}{}^{a}(\omega,\ \boldsymbol{H})&=-L_{ki}{}^{a}(\omega,\ -\boldsymbol{H})\varepsilon_i\varepsilon_k.\end{aligned}\qquad(17\cdot 27\,\mathrm{b})$$

運動論的係数（17・27）の対称性は，**オンサガーの相反関係**（あるいは**オンサガーの定理**）である．Onsager は定常過程に対してこれらの関係を導いたのであった．

この 17・3 項では，力学的摂動に対するオンサガーの定理の導出を述べた．熱的摂動に対するオンサガーの定理についてはⅣ章で扱う．

運動論的係数（17・21 a）に対するキャレン-ウェルトンの揺動-散逸定理は（16・24）から導かれる：

$$L_{ik}(\omega)=-\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}(\mathrm{e}^{\hbar u/\theta}-1)J_{\alpha_k\dot{\alpha}_i}(u)\frac{\mathrm{d}u}{\omega-u+i\varepsilon},\qquad(17\cdot 28)$$

ここで

$$J_{\alpha_k\dot{\alpha}_i}(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\langle\alpha_k(t)\dot{\alpha}_i(t')\rangle\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}\mathrm{d}t\qquad(17\cdot 28\,\mathrm{a})$$

あるいは別の形で

$$L_{ik}(\omega)=-\frac{1}{\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\tanh\frac{\hbar u}{2\theta}J_{\{\alpha_k\dot{\alpha}_i\}}(u)\frac{\mathrm{d}u}{\omega-u+i\varepsilon}\qquad(17\cdot 29)$$

ここで

$$J_{\{\alpha_k\dot{\alpha}_i\}}(\omega)=\frac{1}{2}\{J_{\alpha_k\dot{\alpha}_i}(\omega)+J_{\dot{\alpha}_i\alpha_k}(-\omega)\}=J_{\alpha_k\dot{\alpha}_i}(\omega)\frac{1}{2}(1+\mathrm{e}^{\hbar\omega/\theta})\qquad(17\cdot 29\,\mathrm{a})$$

は，対称な時間相関関数のフーリエ成分である：

$$\{\alpha_k(t),\ \dot{\alpha}_i(t')\}=\frac{1}{2}[\langle\alpha_k(t)\dot{\alpha}_i(t')\rangle+\langle\dot{\alpha}_i(t')\alpha_k(t)\rangle].\qquad(17\cdot 29\,\mathrm{b})$$

（17・29）から，運動論的係数に対する揺動-散逸定理の別の定式化が得られる，すなわち，

$$L_{ik}{}^{*}(\omega)-L_{ki}(\omega)=\frac{2}{i\hbar}\tanh\frac{\hbar\omega}{2\theta}J_{\{\alpha_i\dot{\alpha}_k\}}(\omega)\qquad(17\cdot 30)$$

また，

$$\{\dot{\alpha}_i(t),\ \alpha_k(t')-\langle\alpha_k\rangle_0\}=\frac{i\hbar}{4\pi}\int_{-\infty}^{\infty}[L_{ik}{}^{*}(\omega)-L_{ki}(\omega)]\coth\frac{\hbar\omega}{2\theta}\mathrm{e}^{i\omega(t-t')}\mathrm{d}\omega.\qquad(17\cdot 30\,\mathrm{a})$$

これらは一般化された感受率の関係式（17・19），（17・19 b）に類似している．

これまでは，摂動（17・1）に対する系の応答の，一般的な場合を考察してきた．ここで，摂動が（15・63）の形をもつ電気的伝導度という特殊な場合について，キャレン-ウェルトンの揺動-散逸定理，オンサガーの関係式，および総和則をまとめてみよう．この場合

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega)=\frac{\tanh(\beta\hbar\omega/2)}{\hbar\omega}J_{\{\alpha,\beta\}}(\omega)-\frac{i}{\pi\hbar}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{u}J_{\{\alpha,\beta\}}(u)\tanh\frac{\beta\hbar u}{2}\frac{\mathrm{d}u}{u-\omega},\tag{17・31}$$

ここに

$$J_{\{\alpha,\beta\}}(\omega)=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}[\langle j_\alpha(0)j_\beta(t)\rangle+\langle j_\beta(t)j_\alpha(0)\rangle]\mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{d}t=\int_{-\infty}^{\infty}\{j_\alpha(0),\ j_\beta(t)\}\mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{d}t.\tag{17・31 a}$$

（15節では，j_α は J_α と表示した．）

このように，電気伝導度テンソルは，平衡での流れのゆらぎと関係づけられる．

（17・31）から電気伝導度テンソルの対称部分と反対称部分に対して，（17・19a）と同様の式が導かれる：

$$\begin{aligned}\mathrm{Re}\,\sigma_{\alpha\beta}{}^{\mathrm{s}}(\omega)&=\frac{\tanh(\beta\hbar\omega/2)}{\hbar\omega}\int_{-\infty}^{\infty}\{j_\alpha(0),\ j_\beta(t)\}\cos\omega t\,\mathrm{d}t,\\ \mathrm{Im}\,\sigma_{\alpha\beta}{}^{\mathrm{a}}(\omega)&=\frac{\tanh(\beta\hbar\omega/2)}{\hbar\omega}\int_{-\infty}^{\infty}\{j_\alpha(0),\ j_\beta(t)\}\sin\omega t\,\mathrm{d}t.\end{aligned}\tag{17・32}$$

これより，$\omega\to0$ の極限ではナイキストの定理が導かれる：

$$\mathrm{Re}\,\sigma_{\alpha\beta}{}^{\mathrm{s}}(0)=\frac{\beta}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\{j_\alpha(0),\ j_\beta(t)\}\mathrm{d}t.\tag{17・32 a}$$

この定理は，はじめ，線形電気回路のポテンシャル差のゆらぎと抵抗との間の関係として，Nyquist によって確立されたものである．

電気伝導度テンソルの対称性は，グリーン関数の対称性から導かれる．たとえば，（16・50）から電気伝導度に対するオンサガーの相反関係が出てくる：

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega,\ \boldsymbol{H})=\sigma_{\beta\alpha}(\omega,\ -\boldsymbol{H}).\tag{17・33}$$

総和則（16・38）からは，

$$\int_{-\infty}^{\infty}\langle\langle j_\alpha|\sum_j e_jx_{j\beta}\rangle\rangle_\omega{}^{\mathrm{r}}\mathrm{d}\omega=\frac{1}{2i\hbar}\langle[j_\alpha,\ \sum_j e_jx_{j\beta}]\rangle=\frac{e^2N}{2m}\delta_{\alpha\beta}\tag{17・34}$$

が得られる．ここに，N は全粒子数である．（17・34）では，座標と運動量の間の交換関係

$$[x_{j\beta},\ p_{k\alpha}]=i\hbar\delta_{jk}{}^{\alpha\beta}$$

を用いた．式（17・34）は，$\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ に対する総和則の形に書ける：

$$\frac{2}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\sigma_{\alpha\beta}(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{e^2N}{m}\delta_{\alpha\beta}. \qquad (17\cdot 34\,\mathrm{a})$$

電気伝導度テンソルの分散式は，(17・24)，(17・24a) の形をとる．

熱放射の理論は，電気的ゆらぎの理論と関係づけられる (Rytov[91-93]，Bunkin[94] の論文を参照のこと)．

系の状態が平衡状態から十分離れていて，とうてい線形応答のみに限ることができないなら，非線形感受率に対してもっと高次の相関を考慮しなければならない*．

17・4　運動論的係数の極限操作 $V\to\infty$，$\varepsilon\to 0$ の順序

運動論的係数の式 (17・22a)

$$L_{ik}=\lim_{\varepsilon\to 0}\lim_{V\to\infty}\int_0^{\infty}\int_0^{\beta}\mathrm{e}^{-\varepsilon t}\langle\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i(t+i\hbar\lambda)\rangle\mathrm{d}t\mathrm{d}\lambda \qquad (17\cdot 35)$$

で，二つの極限操作，$V\to\infty$ と $\varepsilon\to 0$ を行なわなければならない．すでに指摘したように，極限操作の正しい順序は，まず極限 $V\to\infty$ を，次に $\varepsilon\to 0$ をとる順序である．なぜならば，この順序が，リウヴィル方程式の遅延解を確実に取り出すことを保証するからである (付録 I, III 参照)．

運動論的係数のあらわな式 (17・35) から出発すると，上述の順序によってのみ L_{ik} に対して有限な結果が得られることが確かめられる．

括弧 $\langle\cdots\rangle$ の中の極限操作 $V\to\infty$ がすでになされていると仮定して，時間相関関数のスペクトル展開 (16・15) を使う：

$$\langle\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i(t)\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}J_{\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}\omega. \qquad (17\cdot 36)$$

これを (17・35) に代入すると，

$$L_{ik}=\frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{\beta}\int_{-\infty}^{\infty}J_{\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t+i\hbar\lambda)-\varepsilon t}\mathrm{d}t\mathrm{d}\lambda\mathrm{d}\omega$$
$$=\frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}J_{\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t-\varepsilon t}\frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}{\hbar\omega}\mathrm{d}t\mathrm{d}\omega$$

が得られる．ここで積分の順序を換え，極限の記号を省略した．また，

$$\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-i\omega t-\varepsilon t}\mathrm{d}t=\frac{1}{i\omega+\varepsilon}=-i\left(\frac{\mathcal{P}}{\omega}+i\pi\delta(\omega)\right)=2\pi\delta_+(\omega)$$

なので，運動論的係数に対して，次の表式が得られる．

---

* 非平衡状態におけるゆらぎに関しては Bunkin[95] と Lax[96-99] を参照されたい．これらは古典的および量子的の両方の場合について雑音の理論をマルコフ過程として論じている．

$$L_{ik}=-\frac{i}{2\pi}\mathscr{P}\int_{-\infty}^{\infty}J_{\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i}(\omega)\frac{e^{\beta\hbar\omega}-1}{\hbar\omega^2}d\omega+\frac{\beta}{2}J_{\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i}(0)$$

ここで，ω に関する積分は，磁場がなければゼロである．

実際，そのとき相関関数は時間反転に関して対称で，それらの関数のスペクトル強度は実数である［(16・46) 参照］．(16・33)，(17・25) から

$$\mathrm{Im}\langle\!\langle\dot{\alpha}_i|\dot{\alpha}_k\rangle\!\rangle_\omega=-\frac{1}{2\hbar}(e^{\beta\hbar\omega}-1)J_{\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i}(\omega),$$
$$\mathrm{Im}\langle\!\langle\dot{\alpha}_i|\dot{\alpha}_k\rangle\!\rangle_\omega=-\mathrm{Im}\langle\!\langle\dot{\alpha}_i|\dot{\alpha}_k\rangle\!\rangle_{-\omega} \qquad (17\cdot 37)$$

が得られる．したがって，L_{ik} の虚数部は，ω に関して奇である関数の積分に比例するからゼロである：

$$\mathscr{P}\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{Im}\langle\!\langle\dot{\alpha}_i|\dot{\alpha}_k\rangle\!\rangle_\omega\frac{d\omega}{\omega^2}=0.$$

(17・37) からは，$\omega\to 0$ のとき，グリーン関数の虚数部が，ω と同程度にゼロに近づくことが導かれる，すなわち，

$$\mathrm{Im}\langle\!\langle\dot{\alpha}_i|\dot{\alpha}_k\rangle\!\rangle_\omega\approx-\frac{\beta\omega}{2}J_{\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i}(0).$$

これは，スペクトル強度が有限であると仮定されるからである．上の積分の被積分項は単純な極をもつので，その主値積分はゼロに等しい．

結局，運動論的係数に対して，表式

$$L_{ik}=\frac{\beta}{2}J_{\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i}(0)=\frac{\beta}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i(t)\rangle dt=\frac{\beta}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\dot{\alpha}_k(t)\dot{\alpha}_i\rangle dt \qquad (17\cdot 38)$$

が得られる．この式は，磁場が存在しないときに成立する．

すなわち，運動論的係数は，流れの時間相関関数 (17・35) のスペクトル強度が $\omega=0$ で有限な系に対して，有限である*.

---

* このことは，ランダム過程の理論で使われている用語でいって，流れのゆらぎがエルゴード過程を表わす散逸系に対して成り立つ（文献 16, 17 と，Mazur の講義録[69]を参照のこと）．

$\omega\to 0$ の極限をとるには注意を要する．もし平均と時間積分の順序を交換してよいなら

$$\int_{-\infty}^{\infty}\langle\dot{\alpha}_k(t)\dot{\alpha}_i\rangle dt=\lim_{T\to\infty}[\langle\alpha_k(T)\dot{\alpha}_i\rangle-\langle\alpha_k(-T)\dot{\alpha}_i\rangle]=0.$$

しかし，この順序交換は必ずしも許されない（下の訳注参照）．さらにまた，輸送係数の計算には，もう一つの極限，すなわち，力学変数の空間的フーリエ成分に対応する波数 $\boldsymbol{k}$ を 0 に近づける極限をとらなければならない．すなわち，輸送係数を，$\omega\to 0$, $\boldsymbol{k}\to 0$ の二重極限として定義し，それに対応して熱力学的な力を定義し直すことができる．（もっと正確な記述は 22・8 項を見よ．）

(17・38) が明らかにゼロでないもう一つの考えは，平均操作を平衡分布ではなしに擬平衡分布

$$\rho_q=\exp\{-\beta(\Omega+H-\sum_j\mathscr{F}_j(t)\alpha_j)\}$$

について行なうことである．輸送係数のこのような拡張についてはⅣ章を見よ．

（訳注）$\alpha_k(t)$ が有界ならこの順序の交換は許される．したがって，α_k, α_i が有界ならば

$$\int_0^{\infty}\langle\dot{\alpha}_k(t)\dot{\alpha}_i\rangle dt=0.$$

しかし，もしスペクトル強度 $J_{\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i}(\omega)$ が，$\omega=0$ のとき δ 関数型の特異性をもつならば，すなわち，

$$J_{\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i}(\omega)=C_{ki}\delta(\omega)+J_{ki}'(\omega)$$

であったとすれば，運動論的係数の式（17・35）は $1/\varepsilon$ の発散をする．ただし，上式で，$J_{ki}'(\omega)$ は $\omega\to 0$, $C_{ki}\neq 0$ のとき有限である．実際に，

$$\int_0^\infty\int_{-\infty}^\infty C_{ki}\delta(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t-\varepsilon t}\frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}{\beta\hbar\omega}\mathrm{d}t\mathrm{d}\omega=\frac{C_{ki}}{\varepsilon}\to\infty.$$

さて，最初に $V\to\infty$ をとり，次に $\varepsilon\to 0$ をとる極限操作の順序が，実際に必要な順序であることを証明しよう．

$V\to\infty$ の極限操作がまだ完全に行なわれておらず，スペクトルが離散的であると仮定しよう．スペクトル強度は，（16・16）にしたがって，

$$J_{\dot{\alpha}_k\dot{\alpha}_i}(\omega)=2\pi Q^{-1}\sum_{\mu,\nu}\dot{\alpha}_k{}^{\mu\nu}\dot{\alpha}_i{}^{\nu\mu}\mathrm{e}^{-E_\mu/\theta}\delta\left(\frac{E_\mu-E_\nu}{\hbar}-\omega\right) \tag{17・39}$$

に等しい．ここで $\dot{\alpha}$ は，流れの演算子の行列要素である．δ 関数はそもそも連続変数に対してのみ定義されるのであるから，$\omega=0$ とおいてしまえばスペクトルが離散的である限り，この式は意味を失う．しかし，はじめに $V\to\infty$ の極限操作を完全に行なってしまえば（スペクトルは連続的なものになるから）この δ 関数は実は連続変数（E_μ, E_ν）によるものとなって

$$L_{ik}=\beta\pi Q^{-1}\sum_{\mu,\nu}\dot{\alpha}_k{}^{\mu\nu}\dot{\alpha}_i{}^{\nu\mu}\mathrm{e}^{-E_\mu/\theta}\delta\left(\frac{E_\mu-E_\nu}{\hbar}\right) \tag{17・39 a}$$

の式は意味をもつ．

17・5　外部の力学的摂動の影響によるエネルギー増加

外部の駆動力 $F_1(t)$, …, $F_n(t)$ の影響を受けて，系のエネルギーとエントロピーは増加する．（17・1）の外部摂動の影響を受けたとき，ハミルトニアン H の系のエネルギーがどのように変わるか考察しよう．

統計演算子は，リウヴィルの量子方程式（8・6）を満たす：

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=[H+H_t{}^1,\ \rho]. \tag{17・40}$$

摂動 $H_t{}^1$ の影響を受けた系のエネルギー変化は，H があらわには時間に依存しないので，力学変数

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}[H,\ H+H_t{}^1]=\frac{1}{i\hbar}[H,\ H_t{}^1] \tag{17・41}$$

によって書き表わされる．摂動 H_t^1 を引き起こす外部場も，その摂動も系の中には含まれていない．エネルギー変化の平均は，式（17・40）を満たす統計演算子 ρ で（17・41）を平均して得られる．したがって，(8・18) によって

$$\left\langle\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right\rangle=\mathrm{tr}\left(\rho\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H\rangle=\frac{1}{i\hbar}\langle[H, H_t^1]\rangle, \qquad (17\cdot 41\,\mathrm{a})$$

ここで，

$$\dot{H}_t^1=\frac{1}{i\hbar}[H_t^1, H] \qquad (17\cdot 41\,\mathrm{b})$$

という記法を導入し，(17・41 a) を

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H\rangle=-\langle\dot{H}_t^1\rangle \qquad (17\cdot 42)$$

の形に書く．演算子 $\dot{H}_t^1$ は，ハイゼンベルク表示に現われる，時間変数に関する演算子の微分の意味をもっている．線形応答理論の関係式（15・47）を使って，（17・42）の右辺を書き直す．そのとき，統計平衡状態では，流れはゼロ，すなわち，

$$\langle\dot{H}_t^1\rangle_0=-\sum_j F_j(t)\langle\dot{\alpha}_j\rangle_0=0$$

であるから

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H\rangle=-\int_{-\infty}^{\infty}\langle\!\langle\dot{H}_t^1(t)H_{t'}^1(t')\rangle\!\rangle\mathrm{d}t' \qquad (17\cdot 43)$$

が得られる．

このようにして，摂動 H_t^1 を受けた系のエネルギー変化の割合は，摂動の時間微分 $\dot{H}_t^1$ と摂動を関係づける遅延グリーン関数によって決定される．

線形応答の公式（15・51）を使うと，（17・42）は，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\langle H\rangle=\int_0^\beta\int_{-\infty}^t\langle\dot{H}_{t'}^1(t'-i\hbar\lambda)\dot{H}_t^1(t)\rangle\mathrm{d}\lambda\mathrm{d}t'=\beta\int_{-\infty}^t(\dot{H}_{t'}^1(t'), \dot{H}_t^1(t))\mathrm{d}t' \qquad (17\cdot 44)$$

の形に書ける．ここに，すでに論じた量子相関関数の表示

$$(A(t), B(t'))=\beta^{-1}\int_0^\beta\langle A(t)B(t'+i\hbar\lambda)\rangle\mathrm{d}\lambda \qquad (17\cdot 44\,\mathrm{a})$$

が導入された．

こうして，系のエネルギー変化の割合（17・44）は，異なる時刻での二つの演算子 $\dot{H}_t^1$ を関係づける量子的時間相関関数によって決定される．

（17・44）に（17・1）を代入すると，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H\rangle=\sum_{i,k}\int_{-\infty}^t L_{ik}(t-t')F_k(t')F_i(t)\mathrm{d}t' \qquad (17\cdot 45)$$

となる．ここに

$$L_{ik}(t-t')=\beta(\dot{\alpha}_k(t'),\ \dot{\alpha}_i(t)) \qquad (17\cdot 45\,\mathrm{a})$$

である．力と流れの間の線形関係（17・20）を考慮すると，（17・45）は，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H\rangle=\sum_i \langle\dot{\alpha}_i\rangle F_i(t)=\langle\dot{\boldsymbol{\alpha}}\rangle\cdot\boldsymbol{F}(t) \qquad (17\cdot 46)$$

の形に書き換えられる．

したがって，駆動力 F_i によって引き起こされる力学的摂動の影響を受けた系のエネルギー変化の割合は，力 F_i とそれと共役な流れ $\langle\dot{\alpha}_i\rangle$ との積の和で決まる．

式（17・43）の物理的意味を検討し，この式が

$$\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}=\sum_{\alpha,\beta}\hbar\omega_{\alpha\beta}w_{\alpha\beta}(t)\mathrm{e}^{(\Omega-E_\beta)/\theta} \qquad \left(\omega_{\alpha\beta}=\frac{E_\alpha-E_\beta}{\hbar}\right) \qquad (17\cdot 47)$$

の形に書けることを証明しよう．ここに，$w_{\alpha\beta}(t)$ は，単位時間あたりの遷移 $\beta\to\alpha$ の遷移確率である．

式（17・47）の意味は明瞭である：

$$\sum_\alpha \hbar\omega_{\alpha\beta}w_{\alpha\beta}(t)$$

は，状態 β からすべての可能な状態 α へ量子的に遷移するときの，単位時間あたりのエネルギー変化である．ギブスの統計因子 $\mathrm{e}^{(\Omega-E_\beta)/\theta}$ をつけて，これらの式の β に関して和をとると，それは摂動の影響を受けて，すべての可能な遷移の結果生じるエネルギー変化の割合の統計平均を与えることになる．

摂動 H_t^1 の影響を受けて，時刻 t に $\beta\to\alpha$ 遷移する確率は，遷移の量子論（たとえば，文献100参照）にしたがって

$$W_{\alpha\beta}(t)=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{t_0}^{t}\langle\alpha|H_{t_1}{}^1|\beta\rangle\mathrm{e}^{i\omega_{\alpha\beta}t_1}\mathrm{d}t_1\right|^2$$

あるいは，摂動演算子がハイゼンベルク表示で書かれるならば，

$$W_{\alpha\beta}(t)=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{t_0}^{t}\langle\alpha|H_{t_1}{}^1(t_1)|\beta\rangle\mathrm{d}t_1\right|^2 \qquad (17\cdot 48)$$

に等しい．単位時間あたりの遷移 $\beta\to\alpha$ の遷移確率

$$w_{\alpha\beta}(t)=\frac{\mathrm{d}W_{\alpha\beta}(t)}{\mathrm{d}t} \qquad (17\cdot 49)$$

に対しては，

$$w_{\alpha\beta}(t)=\frac{1}{\hbar^2}\int_{t_0}^{t}\{\langle\alpha|H_t{}^1(t)|\beta\rangle\langle\beta|H_{t_1}{}^1(t_1)|\alpha\rangle+\langle\beta|H_t{}^1(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|H_{t_1}{}^1(t_1)|\beta\rangle\}\mathrm{d}t_1$$

$$(17\cdot 49\,\mathrm{a})$$

の表式が得られる．この式は，$t_0 \to -\infty$ で有限である．このことは，後で検討する．

(17・49 a) を (17・47) に代入し，固有関数の完全系を考慮して α と β に関して和をとると，証明すべき式 (17・43) が得られる．

(17・1) を考慮して (17・44) を

$$\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}=\int_0^\beta\int_{-\infty}^t\langle\dot{\boldsymbol{\alpha}}(t')\dot{\boldsymbol{\alpha}}(t+i\hbar\lambda)\rangle:\ \boldsymbol{F}(t)\boldsymbol{F}(t')\mathrm{d}\lambda\mathrm{d}t' \qquad (17\cdot 50)$$

の形に書く．ここに，記号：はテンソルの縮約を示す．時間相関関数をフーリエ積分に展開し，

$$\langle\dot{\boldsymbol{\alpha}}(t')\dot{\boldsymbol{\alpha}}(t)\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty J_{\dot{\alpha}\dot{\alpha}}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}\mathrm{d}\omega \qquad (17\cdot 51)$$

λ で積分して，(17・50) を

$$\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^t\int_{-\infty}^\infty\frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}{\hbar\omega}J_{\dot{\alpha}\dot{\alpha}}(\omega):\ \boldsymbol{F}(t)\boldsymbol{F}(t')\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}\mathrm{d}t'\mathrm{d}\omega \qquad (17\cdot 50\,\mathrm{a})$$

の形に書き換える．

時間に依存しない力

$$\boldsymbol{F}(t)=\boldsymbol{F}\mathrm{e}^{\varepsilon t} \qquad (17\cdot 52)$$

が，断熱的*に加えられる特殊な場合を考え，この場合エネルギーが増加することを示そう．

(17・50 a) で，t' の積分を行なうと，

$$\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty J_{\dot{\alpha}\dot{\alpha}}(\omega):\ \boldsymbol{F}\boldsymbol{F}\mathrm{e}^{2\varepsilon t}\frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}{\hbar\omega}\frac{1}{\varepsilon+i\omega}\mathrm{d}\omega$$

あるいは，(16・32) を考慮して，

$$\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{\beta}{\mathrm{e}}J_{\dot{H}^1\dot{H}^1}(0)+\frac{1}{2\pi i}\mathscr{P}\int_{-\infty}^\infty J_{\dot{H}^1\dot{H}^1}(\omega)\frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}{\hbar\omega^2}\mathrm{d}\omega \qquad (17\cdot 50\,\mathrm{b})$$

が得られる．なぜなら，

$$J_{\dot{\alpha}\dot{\alpha}}(\omega):\ \boldsymbol{F}\boldsymbol{F}=J_{\dot{H}^1\dot{H}^1}(\omega)$$

だからである．

スペクトル強度 $J_{\dot{H}^1\dot{H}^1}(\omega)$ は，互いに共役な演算子の時間相関関数に対応するので，(16・18 a) にしたがって正である．

以下に直接確かめるように，(17・50 b) の右辺の積分はゼロになるので，$\mathrm{d}\langle H\rangle/\mathrm{d}t$ は実数になる．

---

* 時間的に一定の摂動を断熱的に加えるという操作には条件がつく．これはリウヴィル方程式の遅延解を取り出すための技巧的な手段であり，そのことは散乱の形式理論との類似性から明らかである．

スペクトル強度 $J_{\dot{H}^1\dot{H}^1}(\omega)$ は実数であるから，(16・34 a)，(17・25) より

$$\mathrm{Im}\langle\langle\dot{H}^1|\dot{H}^1\rangle\rangle_\omega=-\frac{1}{2\hbar}(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1)J_{\dot{H}^1\dot{H}^1}(\omega),\qquad \mathrm{Im}\langle\langle\dot{H}^1|\dot{H}^1\rangle\rangle_\omega=-\mathrm{Im}\langle\langle\dot{H}^1|\dot{H}^1\rangle\rangle_{-\omega} \tag{17・53}$$

となり，したがって

$$\frac{1}{i\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{Im}\langle\langle\dot{H}^1|\dot{H}^1\rangle\rangle_\omega\frac{\mathrm{d}\omega}{\omega^2}=0 \tag{17・53 a}$$

なぜならば，被積分関数が ω に関して奇関数だからである．等式 (17・53 a) は，(17・50 b) の虚数部がゼロであることを示している．したがって，

$$\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{\beta}{2}J_{\dot{H}^1\dot{H}^1}(0)\geq 0. \tag{17・54}$$

このように，一定の摂動の影響を受けた系のエネルギーは，有限の割合で増加する．このためには，スペクトル強度 $J_{\dot{H}^1\dot{H}^1}(\omega)$ が，$\omega=0$ のとき $\delta(\omega)$ 関数形の特異性をもたず，また，この点でゼロにならないことが不可欠である．

力が任意ではあるが，十分緩やかな時間の関数である場合にも，平均エネルギーは増加することを証明する．パラメタ $F_i(t')$ は，相関時間くらいの間ではあまり変化しないものとする．そのとき，式 (17・50) の $F_i(t')$ は，$t'=t$ 点で積分記号の外に出せる：

$$\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{F}(t)\boldsymbol{F}(t):\int_0^\beta\int_{-\infty}^t \mathrm{e}^{\varepsilon t}\langle\dot{\boldsymbol{\alpha}}(t_1)\dot{\boldsymbol{\alpha}}(t+i\hbar\lambda)\rangle\mathrm{d}\lambda\mathrm{d}t_1, \tag{17・55}$$

つまり，遅延効果が無視できることを示している．式 (17・55) で，時間相関関数をフーリエ積分 (17・51) に変換し，次に力が一定である場合と同様，λ, t_1，および周波数に関して積分を行なうと，

$$\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2\theta}J_{\dot{H}_t{}^1\dot{H}_t{}^1}(0)\geq 0 \tag{17・56}$$

が得られる．すなわち，$\omega=0$ のときスペクトル強度がゼロにならなければ，平均エネルギーは増加する．

次に，周期的摂動

$$H_t{}^1=\mathrm{Re}\,\{H^1\mathrm{e}^{\varepsilon t-i\omega t}\} \tag{17・57}$$

の影響を受けた系のエネルギーが，どのように変わるか考察しよう．ただし，上式の H^1 は複素数でもよい．(17・43) を使ってエネルギー変化の割合を計算する．(17・51) を (17・43) に代入すると，

$$\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{2}\mathrm{Re}\,\{\langle\langle\dot{H}^{1*}|H^1\rangle\rangle_\omega+\langle\langle\dot{H}^1|H^1\rangle\rangle_\omega\mathrm{e}^{-2i\omega t}\} \tag{17・58}$$

が得られる．

このように，エネルギー変化の割合は，時間的に一定の項と振動する項の2項から構成されている．一定の項は

$$-\mathrm{Re}\langle\!\langle \dot{H}^{1*}|H^1\rangle\!\rangle_\omega>0$$

なので，正である．実際に

$$-\mathrm{Re}\langle\!\langle \dot{H}^{1*}|H^1\rangle\!\rangle_\omega=\mathrm{Re}\,i\omega\langle\!\langle H^{1*}|H^1\rangle\!\rangle_\omega=-\omega\,\mathrm{Im}\langle\!\langle H^{1*}|H^1\rangle\!\rangle_\omega=\frac{\omega}{2\hbar}(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1)J_{H^1H^{1*}}(\omega)>0$$

である．ここでは，(16・18)，(16・19)，(16・33) と関数 $\omega(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1)$ が正数であることを考慮した．

(17・1 a)，(17・21 a) を考慮すると，(17・58) は

$$\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\mathrm{Re}[\boldsymbol{F}^*\cdot L(\omega)\cdot\boldsymbol{F}+\boldsymbol{F}\cdot L(\omega)\cdot\boldsymbol{F}\mathrm{e}^{-2i\omega t}] \qquad (17\cdot 58\,\mathrm{a})$$

の形に書き換えられる．エネルギー変化の割合の平均は常に正数で，

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}=\frac{\omega}{2\pi}\int_0^{2\pi/\omega}\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t=\frac{1}{2}\mathrm{Re}\,\boldsymbol{F}^*\cdot L(\omega)\cdot\boldsymbol{F}>0 \qquad (17\cdot 59)$$

になる．

周期的摂動の影響を受けてエネルギーが増加するような系を，**散逸系**とよぶ．極限操作 $V\to\infty$, $\varepsilon\to 0$ を行なった後で $L(\omega)$ が意味をもつためには，このような系のエネルギー準位が緻密に分布していることが必要である．

エネルギー吸収の平均速度 (17・59) は，

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}[L'(\omega)^{\mathrm{s}}:\mathrm{Re}\,\boldsymbol{FF}^*-L''(\omega)^{\mathrm{a}}:\mathrm{Im}\,\boldsymbol{FF}^*] \qquad (17\cdot 59\,\mathrm{a})$$

の形に書ける．ここで，$L'(\omega)^{\mathrm{s}}$ と $L''(\omega)^{\mathrm{a}}$ は，それぞれ，運動論的係数テンソルの実数の対称部と虚数の反対称部である．テンソル $\mathrm{Re}\boldsymbol{FF}^*$ は対称で，$\mathrm{Im}\,\boldsymbol{FF}^*$ は反対称なので，その他の項は寄与しない．

次に，エネルギー吸収の1周期の平均値を一般化された感受率で表わしてみよう．(17・58)，(17・59) を使うと，

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}=-\frac{\omega}{2}\mathrm{Im}\langle\!\langle H^{1*}|H^1\rangle\!\rangle_\omega=\frac{\omega}{2}\mathrm{Im}[\boldsymbol{F}^*\cdot\kappa(\omega)\cdot\boldsymbol{F}] \qquad (17\cdot 59\,\mathrm{b})$$

あるいは

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}=\frac{\omega}{2}[\kappa''(\omega)^{\mathrm{s}}:\mathrm{Re}\,\boldsymbol{FF}^*+\kappa'(\omega)^{\mathrm{a}}:\mathrm{Im}\,\boldsymbol{FF}^*] \qquad (17\cdot 59\,\mathrm{c})$$

が得られる．ここで，$\kappa''(\omega)^{\mathrm{s}}$ と $\kappa'(\omega)^{\mathrm{a}}$ は，感受率の対称テンソルの虚数部と反対称テン

ソルの実数部である．

揺動-散逸定理[22,101]を導くさいに，摂動（17・57）の影響を受けておこる単位時間あたりの遷移確率の漸近式が使われる，すなわち，

$$w_{\alpha\beta}=\frac{\pi}{2\hbar}\{|\langle\alpha|H^1|\beta\rangle|^2\delta(E_\alpha-E_\beta-\hbar\omega)+|\langle\beta|H^1|\alpha\rangle|^2\delta(E_\alpha-E_\beta+\hbar\omega)\}. \tag{17・60}$$

この式は，確率（17・48）が時間に比例し，遷移確率 $w_{\alpha\beta}$ が，もはや t に依存しなくなるような十分長い時間間隔 t に対して成り立つ．

（17・60）を使って，エネルギー吸収の平均速度を計算すれば

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}&=\sum_{\alpha,\beta}\mathrm{e}^{(\Omega-E_\beta)/\theta}\omega_{\alpha\beta}\frac{\pi}{2}\{|\langle\alpha|H^1|\beta\rangle|^2\delta(E_\alpha-E_\beta-\hbar\omega)\\&\qquad+|\langle\beta|H^1|\alpha\rangle|^2\delta(E_\alpha-E_\beta+\hbar\omega)\}\\&=\frac{\pi}{2\omega}\sum_{\alpha,\beta}\mathrm{e}^{(\Omega-E_\beta)/\theta}\{|\langle\alpha|\dot{H}^1|\beta\rangle|^2\delta(E_\alpha-E_\beta-\hbar\omega)\\&\qquad-|\langle\beta|\dot{H}^1|\alpha\rangle|^2\delta(E_\alpha-E_\beta+\hbar\omega)\}\end{aligned} \tag{17・61}$$

ここで，$\omega_{\alpha\beta}=(E_\alpha-E_\beta)/\hbar$ である．ここに δ 関数の積分表示

$$\delta(E)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{iEt/\hbar}\mathrm{d}t$$

を代入し，α と β に関する和をとると，

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}&=\frac{1}{4\hbar\omega}\int_{-\infty}^{\infty}\{\langle\dot{H}^{1*}\dot{H}^1(t)\rangle\mathrm{e}^{-i\omega t}-\langle\dot{H}^1\dot{H}^{1*}(t)\rangle\mathrm{e}^{i\omega t}\}\mathrm{d}t\\&=\frac{1}{4\hbar\omega}\{J_{\dot{H}^{1*}\dot{H}^1}(-\omega)-J_{\dot{H}^1\dot{H}^{1*}}(\omega)\}\end{aligned} \tag{17・62}$$

が得られる．スペクトル強度の性質（16・16 a）

$$J_{\dot{H}^{1*}\dot{H}^1}(-\omega)=\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}J_{\dot{H}^1\dot{H}^{1*}}(\omega)$$

を利用すると，（17・62）は

$$\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}{4\hbar\omega}J_{\dot{H}^1\dot{H}^{1*}}(\omega)\geq 0 \tag{17・62 a}$$

の形に変換できる．すなわち，エネルギーは増加する．

$\omega=0$ のとき，（17・62 a）は

$$\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{\beta}{4}J_{\dot{H}^1\dot{H}^{1*}}(0) \tag{17・62 b}$$

の形をとる．これは，（17・54）と 1/2 の因子だけ異なる．この差異は，（17・62 b）が 1 周期の平均を示していることによる．

すなわち，単位時間あたりの遷移確率の近似式（17・60）を用いると，周期的摂動のさいエネルギーは単調に増加する．このことは，公式（17・61）が1周期の平均吸収に対して正しい結果を与え，振動を平均化することを示している．

17・6 エントロピー生成

17・5項では，力学的摂動が系のエネルギー変化に与える影響を考察したが，ここではそれがエントロピー変化に与える影響を調べる．

まずはじめに，非平衡系のエントロピーを決めなければならない．

統計演算子の対数の平均に負符号を乗じた量

$$\langle\eta\rangle=-\langle\ln\rho\rangle=-\mathrm{tr}\,(\rho\ln\rho) \tag{17・63}$$

は，平衡の場合はエントロピーであるが，非平衡状態のエントロピーを記述することはできない．実際に，

$$\eta=-\ln\rho \tag{17・64}$$

は，ρ と同様に，リウヴィル方程式

$$i\hbar\frac{\partial\eta}{\partial t}=[H+H_t', \eta] \tag{17・65}$$

を満たす（II章8節を参照のこと）．したがって，η は運動積分

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial\eta}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\eta, H+H_t^1]=0 \tag{17・66}$$

で，これより $\langle\eta\rangle$ が時間的に一定になり，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\eta\rangle=\left\langle\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t}\right\rangle=0. \tag{17・66 a}$$

ゆえに，$\langle\eta\rangle$ は非平衡状態のエントロピーの性質をもちえない．

非平衡状態のエントロピーを一般的に定義することは後にゆずり（その定義については，20節で考える），線形応答の場合に限って考える．

系の状態が，空間的に一様で時間的には定常であると仮定する．すなわち，エネルギーの放出は，もう無くなっている．そのとき，エントロピーは，平衡状態との類似性から熱力学の関係式（11・24）

$$S=\frac{\langle H\rangle-\mu\langle N\rangle-\Omega}{\theta} \tag{17・67}$$

によって定義するのが自然である．平均は，非平衡状態に関して行なわれるものとする．

エントロピー（17・67）は，平衡分布（9・42）の対数平均に負符号をつけた値に等しい：

$$S=-\langle \ln \rho_0\rangle=-\mathrm{tr}\,(\rho \ln \rho_0). \tag{17・67 a}$$

パラメーター θ, μ, Ω は平衡状態を特徴づけ，時間に依存しないし，また外部摂動は粒子数を変えないので，エントロピー（17・67）の時間的変化の割合は

$$\frac{\partial S}{\partial t}=\frac{1}{\theta}\frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}t} \tag{17・68}$$

に等しい．式（17・68）は，（17・45）を考慮すると

$$\frac{\partial S}{\partial t}=\frac{1}{\theta}\sum_{i,k}\int_{-\infty}^{t}F_i(t)L_{ik}(t-t')F_k(t')\mathrm{d}t'=\frac{1}{\theta}\int_{-\infty}^{t}\boldsymbol{F}(t)\cdot L(t-t')\cdot\boldsymbol{F}(t')\mathrm{d}t' \tag{17・69}$$

あるいは，遅延が無視できれば，つまり，$\boldsymbol{F}(t')$ が相関時間くらいの間ではほとんど変化しないものとし，点 $t'=t$ でそれを積分記号の外に持ち出すことができれば，

$$\frac{\partial S}{\partial t}=\frac{1}{\theta}\sum_{i,k}F_i(t)L_{ik}F_k(t) \tag{17・69 a}$$

の形に書き換えることができる．

外部力が時間的に不変である場合，（17・68），（17・54）からエントロピーが増大することがわかる：

$$\frac{\partial S}{\partial t}=\frac{1}{\theta}\sum_{i,k}F_iL_{ik}F_k>0. \tag{17・69 b}$$

周期的に変化する外部力に対しては［(17・57）参照］，（17・68），（17・69）から，エントロピー変化の1周期の平均速度は正数であることがわかる：

$$\frac{\omega}{2\pi}\int_0^{2\pi/\omega}\frac{\partial S}{\partial t}\mathrm{d}t=\frac{1}{\theta}\frac{1}{2}\mathrm{Re}\,\boldsymbol{F}\cdot L(\omega)\cdot\boldsymbol{F}>0. \tag{17・70}$$

このように系のエントロピーが生じ，（17・69 b）と（17・70）は**エントロピー生成**とよばれる．

18.　交流電磁場中の荷電粒子系

この節では，線形応答の一般理論を，交流電磁場中の荷電粒子系にどのように適用するかをしらべよう．周波数と波動数に依存する誘電率，透磁率，および電気伝導度と遅延グリーン関数との関係，およびそれらの対称性と分散式について研究する．

18・1　誘電率，透磁率，伝導度

15・4項と17・3項で，空間的には一様だが，時間的に変化する電場中の荷電粒子系を

考察した．ここでは，時間的にも空間的にも変化する電磁場中の荷電粒子系のふるまいを考える[40,41,52,56,64,102-104]．

ベクトル・ポテンシャル $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}, t)$ とスカラー・ポテンシャル $\varphi(\boldsymbol{x}, t)$ をもつ外部電磁場中のハミルトニアンは

$$H'=\frac{1}{2m}\int\psi^{+}(\boldsymbol{x})\left(\frac{\hbar}{i}\nabla-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}, t)\right)^{2}\psi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}+\int\psi^{+}(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x})e\varphi(\boldsymbol{x}, t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}+H_{\mathrm{int}} \tag{18・1}$$

の形をもつ．ここに，e は粒子の電荷，H_{int} は粒子間の相互作用演算子である．粒子スピンと場の相互作用は，当面考慮しない（18・3項参照）．簡単のために，粒子は同符号の電荷をもつと仮定し，たとえば，それらが電子であれば，正イオンは電子の電荷を打ち消す一様な正電荷のバックグラウンドとみなす．

（18・1）の $\psi(\boldsymbol{x}), \psi^{+}(\boldsymbol{x})$ は，第2量子化された波動関数，すなわち，占有数の空間で波動関数に作用し，次の交換関係を満たす演算子である：

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{x})\psi^{+}(\boldsymbol{x}')\pm\psi^{+}(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})&=\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'),\\ \psi(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x}')\pm\psi(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})&=0,\\ \psi^{+}(\boldsymbol{x})\psi^{+}(\boldsymbol{x}')\pm\psi^{+}(\boldsymbol{x}')\psi^{+}(\boldsymbol{x})&=0,\end{aligned} \tag{18・2}$$

ここに，正符号はフェルミ統計，負符号はボーズ統計に対応する．（文献 25, 105 と量子力学のテキスト[100,106,107]を参照のこと．）

演算子 $\psi(\boldsymbol{x}), \psi^{+}(\boldsymbol{x})$ は，状態 $\boldsymbol{k}, \sigma$ にある粒子の消滅，生成演算子 $a_{\boldsymbol{k}\sigma}, a_{\boldsymbol{k}\sigma}{}^{+}$ と，次の関係式で結ばれている：

$$\psi(\boldsymbol{x})=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{k},\sigma}\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{x})}\delta_{\sigma s_z}a_{\boldsymbol{k}\sigma},\qquad \psi^{+}(\boldsymbol{x})=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{k},\sigma}\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{x})}\delta_{\sigma s_z}a_{\boldsymbol{k}\sigma}{}^{+}, \tag{18・3}$$

ここに，$a_{\boldsymbol{k}\sigma}, a_{\boldsymbol{k}\sigma}{}^{+}$ は次の交換関係を満たす：

$$\begin{aligned}&a_{\boldsymbol{k}\sigma}a^{+}{}_{\boldsymbol{k}_1\sigma_1}\pm a^{+}{}_{\boldsymbol{k}_1\sigma_1}a_{\boldsymbol{k}\sigma}=\delta_{\boldsymbol{k}\sigma,\boldsymbol{k}_1\sigma_1},\\ &a_{\boldsymbol{k}\sigma}a_{\boldsymbol{k}_1\sigma_1}\pm a_{\boldsymbol{k}_1\sigma_1}a_{\boldsymbol{k}\sigma}=0,\\ &a^{+}{}_{\boldsymbol{k}\sigma}a^{+}{}_{\boldsymbol{k}_1\sigma_1}\pm a^{+}{}_{\boldsymbol{k}_1\sigma_1}a^{+}{}_{\boldsymbol{k}\sigma}=0.\end{aligned} \tag{18・4}$$

$\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1}$ はクロネッカー記号で，$\psi(\boldsymbol{x})$ の中の変数 s_z は明示していない．（18・2）から（18・4）が，またその逆が導かれることは容易に確かめられる．

ポテンシャル $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}, t), \varphi(\boldsymbol{x}, t)$ は，粒子に働く電磁場を定めている．すでに 15・4 項で指摘したように，二つの場合，すなわち，クーロン相互作用がハミルトニアンの中にあらわに考慮されている場合と，その相互作用が遮蔽場を通して考慮されている場合に分けて考えなければならない．前者の場合には，遮蔽効果を考慮する必要があるが，後者では遮

蔽相互作用を通してすでに考慮されているので，その必要はない．以下では前者の場合のみを考える．

誘電率および透磁率を導入するときには，誘導電荷および誘導電流による遮蔽を考慮しなければならない．誘導電荷は場の発散 (div)* であるから，電場の縦成分だけを遮蔽する．また誘導電流は場の回転 (rot) であるから，磁場の横成分だけを遮蔽する．

したがって，ポテンシャル $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}, t)$ と $\varphi(\boldsymbol{x}, t)$ は，電気変位ベクトル $\boldsymbol{D}$，すなわち，

$$\boldsymbol{D}=-\nabla\varphi-\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} \tag{18・5}$$

の縦成分だけを，また，

$$\boldsymbol{B}=\mathrm{rot}\,\boldsymbol{A} \tag{18・5 a}$$

は $\boldsymbol{B}$ の横成分だけを決める．といっても，$\mathrm{div}\,\boldsymbol{B}=0$ なので，場 $\boldsymbol{B}$ は常に横向きである．

電流密度演算子は，ベクトル・ポテンシャルに関するハミルトニアン (18・1) の汎関数微分に等しい：

$$\boldsymbol{j}'(\boldsymbol{x})=-c\frac{\delta H'}{\delta \boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})}. \tag{18・6}$$

したがって

$$\boldsymbol{j}'(\boldsymbol{x})=\frac{e\hbar}{2mi}[\psi^+(\boldsymbol{x})\nabla\psi(\boldsymbol{x})-\nabla\psi^+(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x})]-\frac{e^2}{mc}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}, t)\psi^+(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x}). \tag{18・7}$$

電流 (18・7) は，電荷の保存方程式

$$\frac{\partial\rho(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}'(\boldsymbol{x}), \qquad \rho(\boldsymbol{x})=e\psi^+(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x})=en(\boldsymbol{x}) \tag{18・7 a}$$

を満たす．$\rho(\boldsymbol{x})$ は電荷密度である．

系の全ハミルトニアンは，

$$H'=H+H_1+H_2 \tag{18・8}$$

の形に，線形項と2次の項に分けて書くことができる．ここに

$$H_1=-\frac{1}{c}\int \boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}+\int\rho(\boldsymbol{x})\varphi(\boldsymbol{x}, t)\mathrm{d}\boldsymbol{x},$$
$$\tag{18・8 a}$$
$$H_2=\frac{e^2}{mc^2}\int\rho(\boldsymbol{x})A^2(\boldsymbol{x}, t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}.$$

H は外部からの電磁場が存在しないときの系のハミルトニアン，$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})$ はそのときの電流密度演算子である：

* この問題はずっと以前，すでに Ewald の研究[109]の中で完全に明らかにされたにもかかわらず，しばしば種々の教科書[108]で考慮されていないことがある（文献 110-113 参照）．

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})=\frac{e\hbar}{2mi}[\psi^{+}(\boldsymbol{x})\nabla\psi(\boldsymbol{x})-\nabla\psi^{+}(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x})]. \tag{18・9}$$

電磁場を断熱的に加えたときの系の応答を調べる.

電磁場が存在しなければ，電流はゼロである．電磁場を加えると，(15・47) にしたがって電流と電荷は， $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}, t)$, $\varphi(\boldsymbol{x}, t)$に関して1次の項までの正確さで次のようになる：

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}, t)=\langle j'\rangle=-\frac{e^2n}{mc}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}, t)-\frac{1}{c}\iint_{-\infty}^{\infty}\langle\!\langle \boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}, t)\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}', t')\rangle\!\rangle\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}', t')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t'$$
$$+\iint_{-\infty}^{\infty}\langle\!\langle \boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}, t)\rho(\boldsymbol{x}', t')\rangle\!\rangle\varphi(\boldsymbol{x}', t')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t', \tag{18・10 a}$$

$$\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle=en-\frac{1}{c}\iint_{-\infty}^{\infty}\langle\!\langle\rho(\boldsymbol{x}, t)\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}', t')\rangle\!\rangle\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}', t')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t'$$
$$+\iint_{-\infty}^{\infty}\langle\!\langle\rho(\boldsymbol{x}, t)\rho(\boldsymbol{x}', t')\rangle\!\rangle\varphi(\boldsymbol{x}', t')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t' \tag{18・10 b}$$

ここに，積分記号の中には，テンソル型，ベクトル型，スカラー型の遅延グリーン関数が入っている．$n=\langle\psi^{+}(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x})\rangle$ は単位体積あたりの粒子数で，系が空間的に一様であるため $\boldsymbol{x}$ には依存しない.

関数 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}, t)$, $\varphi(\boldsymbol{x}, t)$, $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}, t)$ を平面波で展開し,

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}, t)=\frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}}\int_{-\infty}^{\infty}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k}, \omega)\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{x})-i\omega t}\mathrm{d}\omega,$$
$$\varphi(\boldsymbol{x}, t)=\frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi(\boldsymbol{k}, \omega)\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{x})-i\omega t}\mathrm{d}\omega, \tag{18・11}$$
$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}, t)=\frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}}\int_{-\infty}^{\infty}\boldsymbol{J}(\boldsymbol{k}, \omega)\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{x})-i\omega t}\mathrm{d}\omega$$

また，演算子を運動量表示で

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{k}}\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{x})},\qquad \rho(\boldsymbol{x})=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{k}}\rho_{\boldsymbol{k}}\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{x})} \tag{18・11 a}$$

と書く．ここに

$$\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{k}}=\frac{e\hbar}{m\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{q},\sigma}\left(\boldsymbol{q}-\frac{\boldsymbol{k}}{2}\right)a^{+}{}_{\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k},\sigma}a_{\boldsymbol{q}\sigma},$$
$$\rho_{\boldsymbol{k}}=\frac{e}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{q},\sigma}a^{+}{}_{\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k},\sigma}a_{\boldsymbol{q}\sigma}. \tag{18・11 b}$$

さらに，グリーン関数をフーリエ積分で展開すると，(18・10a) と (18・10b) は特に簡単な形になる．すなわち，(18・10a)，(18・10b) は，電流，電荷のフーリエ変換と，ベクトル・ポテンシャル，スカラー・ポテンシャルのフーリエ変換との線形関係式に書き直せる：

$$J(\boldsymbol{k},\omega)=-\frac{e^2n}{mc}A(\boldsymbol{k},\omega)-\langle\!\langle \boldsymbol{j_k}|\boldsymbol{j_{-k}}\rangle\!\rangle_\omega\cdot\frac{1}{c}A(\boldsymbol{k},\omega)+\langle\!\langle \boldsymbol{j_k}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega\varphi(\boldsymbol{k},\omega),$$
$$\rho(\boldsymbol{k},\omega)=-\langle\!\langle \rho_{\boldsymbol{k}}|\boldsymbol{j_{-k}}\rangle\!\rangle_\omega\cdot\frac{1}{c}A(\boldsymbol{k},\omega)+\langle\!\langle \rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega\varphi(\boldsymbol{k},\omega) \tag{18・12}$$

ここでは，並進対称性の仮定から，平均値 $\langle \boldsymbol{j_k}\cdot \boldsymbol{j_{k'}}\rangle$, $\langle \boldsymbol{j_k}\rho_{\boldsymbol{k'}}\rangle$, $\langle \rho_{\boldsymbol{k}}\rho_{\boldsymbol{k'}}\rangle$ が $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k'}=0$ のときだけ 0 でないことを用いた．結晶では空間的に一様でないから，この性質は成立しない．

式 (18・12) は，ベクトル・ポテンシャル，スカラー・ポテンシャルを含まず，電気および磁気誘導だけを含む形で表わすことができる．テンソル・グリーン関数とベクトル・グリーン関数を，それらのテンソル性とベクトル性があらわに現われるように書いてみよう．それらの関数はベクトル $\boldsymbol{k}$ だけに依存し，系は等方的であると仮定すると，テンソル関数はテンソル $k_\alpha k_\beta$ と単位テンソル $\delta_{\alpha\beta}$ に，またベクトル関数は $|\boldsymbol{k}|$ だけに依存する係数をもつ k_α に線形に依存するはずである．すなわち，

$$\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\omega)-\frac{e^2n}{m}\delta_{\alpha\beta}=\langle\!\langle j_{\boldsymbol{k}}{}^\alpha|j^\beta{}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega=\frac{k_\alpha k_\beta}{k^2}\chi^{\rm l}(k,\omega)+\left(\delta_{\alpha\beta}-\frac{k_\alpha k_\beta}{k^2}\right)\chi^{\rm tr}(k,\omega),$$
$$\langle\!\langle j_{\boldsymbol{k}}{}^\alpha|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega=\langle\!\langle(\boldsymbol{k}\boldsymbol{j_k})|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega\frac{k_\alpha}{k^2}, \tag{18・13}$$
$$\langle\!\langle \rho_{\boldsymbol{k}}|j_{-\boldsymbol{k}}{}^\alpha\rangle\!\rangle_\omega=\langle\!\langle \rho_{\boldsymbol{k}}|(\boldsymbol{k}\boldsymbol{j_{-k}})\rangle\!\rangle_\omega\frac{k_\alpha}{k^2}$$

ここで，

$$\chi^{\rm l}(k,\omega)=\frac{1}{k^2}\langle\!\langle(\boldsymbol{k}\boldsymbol{j_k})|(\boldsymbol{k}\boldsymbol{j_{-k}})\rangle\!\rangle_\omega,$$
$$\chi^{\rm tr}(k,\omega)=\frac{1}{2k^2}\langle\!\langle[\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{j_k}]\cdot|[\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{j_{-k}}]\rangle\!\rangle_\omega \tag{18・13 a}$$

は感受率テンソル

$$\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{\omega})-\frac{e^2n}{m}\delta_{\alpha\beta}$$

の縦成分と横成分である．感受率 $\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{\omega})$ は，ベクトル・ポテンシャルに対する電流の線形応答を表わす．[式 (18・12) を見よ.]

(18・13a) の第 2 式は，$\delta_{\alpha\beta}-(k_\alpha k_\beta/k^2)$ を掛けてテンソル $\chi_{\alpha\beta}(k,\omega)$ の縮約を行ない，

$$\sum_{\alpha,\beta}\left(\delta_{\alpha\beta}-\frac{k_\alpha k_\beta}{k^2}\right)\left(\delta_{\beta\alpha}-\frac{k_\beta k_\alpha}{k^2}\right)=2$$

であることに注意して，ベクトルの恒等式

$$[\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{j_k}]\cdot[\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{j_{-k}}]=k^2(\boldsymbol{j_k}\cdot\boldsymbol{j_{-k}})-(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{j_k})(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{j_{-k}})$$

を使うと得られる．

演算子 $(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{k}})$ は，$\rho_{\boldsymbol{k}}$ の時間微分を用いて表わすことができる［(18・11 b)］．そのために運動エネルギー演算子 T と $\rho_{\boldsymbol{k}}$ の交換関係を計算する：

$$T=\sum_{\boldsymbol{k},\sigma}\frac{\hbar^2k^2}{2m}a_{\boldsymbol{k}\sigma}^{+}a_{\boldsymbol{k}\sigma},$$

$$[\rho_{\boldsymbol{k}},\ T]=\frac{e\hbar^2}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{q},\sigma}\frac{\boldsymbol{k}}{m}\cdot\left(\boldsymbol{q}-\frac{\boldsymbol{k}}{2}\right)a^{+}{}_{\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k},\sigma}a_{\boldsymbol{q}\sigma}=\hbar(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{k}}).$$

したがって，$\rho_{\boldsymbol{k}}$ は相互作用演算子

$$H_{\text{int}}=\frac{1}{2V}\sum_{\substack{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{k}\\ \sigma_1\sigma_2}}\nu(\boldsymbol{k})a_{\boldsymbol{k}_1\sigma_1}^{+}a_{\boldsymbol{k}_2\sigma_2}^{+}a_{\boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{k},\sigma_2}a_{\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k},\sigma_1} \tag{18・14}$$

と交換するので，$\rho_{\boldsymbol{k}}$ の運動方程式は，

$$\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}=\frac{1}{i\hbar}[\rho_{\boldsymbol{k}},\ H]=-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{k}}) \tag{18・15}$$

という形になる．(18・15) の $\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}$ と $\rho_{-\boldsymbol{k}}$ の間の交換子をもう１度計算すると，次の重要な交換関係を得る：

$$\frac{1}{i\hbar}[\rho_{\boldsymbol{k}},\ \dot{\rho}_{-\boldsymbol{k}}]=\frac{Ne^2}{Vm}k^2,\qquad N=\sum_{\boldsymbol{q},\sigma}a_{\boldsymbol{q}\sigma}^{+}a_{\boldsymbol{q}\sigma}. \tag{18・16}$$

これは**縦成分の総和則**とよばれる．

(18・13)，(18・15) を考慮すると，誘導電荷の式 (18・12) は次のようになる：

$$\rho(\boldsymbol{k},\ \omega)=\frac{1}{k^2}\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\dot{\rho}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_{\omega}\frac{i}{c}[\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\ \omega)]+\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_{\omega}\varphi(\boldsymbol{k},\ \omega). \tag{18・17}$$

関数 $\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\dot{\rho}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_{\omega}$ は，部分積分によって $\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_{\omega}$ によって表わされる：

$$\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\dot{\rho}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_{\omega}=\int_{-\infty}^{\infty}\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}(t)\dot{\rho}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle e^{i\omega t}dt=\frac{1}{i\hbar}\langle[\rho_{\boldsymbol{k}},\ \rho_{-\boldsymbol{k}}]\rangle_{\omega}+i\omega\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_{\omega}=i\omega\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_{\omega} \tag{18・18}$$

ここで，演算子 $\rho_{\boldsymbol{k}}$ と $\rho_{-\boldsymbol{k}}$ が交換することを用いた．(18・18) で交換関係を含む第１項は，階段関数 $\theta(t)$ の微分から現われた．(18・18) を使うと，誘導電荷の表式 (18・17) は，

$$\rho(\boldsymbol{k},\ \omega)=\frac{1}{k^2}\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_{\omega}i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\ \omega) \tag{18・19}$$

の形に書き換えられる．ここに

$$i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\ \omega)=\frac{1}{c}i\omega[i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\ \omega)+k^2\varphi(\boldsymbol{k},\ \omega)] \tag{18・19 a}$$

で，(18・5) にしたがって，電気変位ベクトルの発散のフーリエ変換型の意味をもっている．こうして誘導電荷を電気変位ベクトルの縦成分によって表わすことができた．

誘導電荷は一般に，分極ベクトル $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x},\ t)$ の発散によって表わされる．すなわち，関

係式

$$\rho_{\mathrm{ind}}(\boldsymbol{x},t)=-\mathrm{div}\,\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x},t)=-\frac{1}{4\pi}\mathrm{div}\,[\boldsymbol{D}(\boldsymbol{x},t)-\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x},t)] \tag{18・20}$$

あるいは，フーリエ成分を用いて

$$\rho(\boldsymbol{k},\omega)=\frac{1}{4\pi}i\boldsymbol{k}\cdot[\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega)-\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\omega)]=\frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{\varepsilon(\boldsymbol{k},\omega)}-1\right)i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\omega) \tag{18・20 a}$$

で表わされる．ここに

$$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\omega)=\varepsilon(\boldsymbol{k},\omega)\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) \tag{18・20 b}$$

で，$\varepsilon(\boldsymbol{k},\omega)$ は電場と電気変位ベクトルの縦成分との関係を定める誘電率である．

(18・20 b) から，電場の縦成分だけについて $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\omega)=\varepsilon(\boldsymbol{k},\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega)$ の関係が得られることに注意しておく．

(18・19) を (18・20 a) と比較すると，グリーン関数を通して $\boldsymbol{k}$ と ω に依存する誘電率の表式が得られる：

$$\varepsilon^{-1}(\boldsymbol{k},\omega)=1+\frac{4\pi}{k^2}\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega. \tag{18・21}$$

次に，誘導電流の表式，すなわち (18・12) の第1式に着目し，これを (18・13)，(18・13 a) を考慮して

$$\begin{aligned}\boldsymbol{J}(\boldsymbol{k},\omega)=&-\frac{e^2n}{mc}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\omega)-\langle\!\langle\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}|\dot{\rho}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega\frac{\boldsymbol{k}}{ck^4}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\omega)+\langle\!\langle\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega\frac{i\boldsymbol{k}}{k^2}\varphi(\boldsymbol{k},\omega)\\&-\chi^{\mathrm{tr}}(k,\omega)\frac{1}{ck^2}\{k^2\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\omega)-\boldsymbol{k}[\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\omega)]\}\end{aligned} \tag{18・22}$$

という形に書く．ここでは，(18・13) の感受率テンソルの縦成分が (18・13 a)，(18・15) にしたがって，

$$\chi^{\mathrm{l}}(k,\omega)=\frac{1}{k^2}\langle\!\langle\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}|\dot{\rho}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega \tag{18・23}$$

に等しいことを用いた．グリーン関数 $\langle\!\langle\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}|\dot{\rho}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega$ と $\langle\!\langle\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega$ を部分積分し，$\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega$ によって表わすと，

$$\begin{aligned}&\langle\!\langle\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega=-i\omega\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega,\\&\langle\!\langle\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}|\dot{\rho}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega=-\frac{1}{i\hbar}[\rho_{\boldsymbol{k}},\dot{\rho}_{-\boldsymbol{k}}]+\omega^2\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega=-\frac{ne^2}{m}k^2+\omega^2\langle\!\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_\omega\end{aligned} \tag{18・23 a}$$

が得られる．ここでは，(18・16) の縦成分の総和則を用いた．誘導電流の表式 (18・22) は，(18・23)，(18・19 a) を考慮すると，

$$J(\boldsymbol{k},\ \omega)=\langle\!\langle \rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_{\omega}\frac{i\omega}{k^2}\frac{\boldsymbol{k}}{k^2}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\ \omega)$$

$$-\left(\chi^{\mathrm{tr}}(k,\ \omega)+\frac{e^2 n}{m}\right)\frac{1}{ck^2}(k^2\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\ \omega)-\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\ \omega)) \qquad (18\cdot 24)$$

の形に表わされる．ここに，電流の縦成分と横成分が分けて書かれた．

電流の横成分は，磁気分極 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{x},\ t)$ のベクトルの回転に等しい．すなわち，

$$-\frac{1}{k^2 c}\left(\chi^{\mathrm{tr}}(k,\ \omega)+\frac{e^2 n}{m}\right)[i\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\ \omega)]=c[i\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{M}(\boldsymbol{k},\ \omega)]$$

$$=\frac{c}{4\pi}[i\boldsymbol{k}\times(\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\ \omega)-\boldsymbol{H}(\boldsymbol{k},\ \omega))]=\frac{c}{4\pi}(1-\mu^{-1}(\boldsymbol{k},\ \omega))[i\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\ \omega)]$$

ここに，

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\ \omega)=[i\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\ \omega)] \qquad (18\cdot 25)$$

は，磁気誘導ベクトル（18・5a）のフーリエ変換であり，

$$\mu^{-1}(\boldsymbol{k},\ \omega)=1+\frac{4\pi}{c^2k^2}\left(\chi^{\mathrm{tr}}(k,\ \omega)+\frac{e^2 n}{m}\right) \qquad (18\cdot 26)$$

は，$\boldsymbol{k}$ と ω に依存する**透磁率**である．

（18・21），（18・26）を考慮して，電流密度の表式（18・24）を

$$J(\boldsymbol{k},\ \omega)=-\frac{1}{4\pi}(1-\varepsilon^{-1}(\boldsymbol{k},\ \omega))i\omega\frac{\boldsymbol{k}}{k^2}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\ \omega))+\frac{c}{4\pi}(1-\mu^{-1}(\boldsymbol{k},\ \omega))[i\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\ \omega)]$$

$$(18\cdot 27)$$

の形に書く．

マクスウェルの方程式

$$\mathrm{rot}\,\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x},\ t)=-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{B}(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial t}$$

をフーリエ成分

$$[i\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\ \omega)]=\frac{i\omega}{c}\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\ \omega) \qquad (18\cdot 28)$$

で表わし，（18・27）から $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\ \omega)$ を消去して，電流（18・27）もまた，電場のベクトル $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\ \omega)$ によって表わすことができる．すなわち，

$$J(\boldsymbol{k},\ \omega)=\sigma^{\mathrm{l}}(k,\ \omega)\frac{\boldsymbol{k}}{k^2}[\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\ \omega)]-\sigma^{\mathrm{tr}}(k,\ \omega)\frac{1}{k^2}\{\boldsymbol{k}\times[\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\ \omega)]\}$$

$$(18\cdot 29)$$

が得られる．ここに

$$\sigma^{\mathrm{l}}(k,\ \omega)=\frac{i\omega}{4\pi}[1-\varepsilon(k,\ \omega)], \qquad (18\cdot 29\,\mathrm{a})$$

$$\sigma^{\mathrm{tr}}(k,\omega)=\frac{c^2k^2}{4\pi i\omega}[1-\mu^{-1}(k,\omega)] \tag{18・29a}$$

は，**電気伝導度の縦成分および横成分**である．

これまで，誘導電流と誘導電荷の方程式（18・12）を考察してきた．この二つの式のうち，誘導電流の表式だけを考えればよく，第2の式は電荷と電流の間の交換関係を考慮して，これから導かれることを次に証明しよう．

（18・12）の第1式にスカラー的に $\boldsymbol{k}$ を掛ける．（18・15）を考慮すると，

$$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{J}(\boldsymbol{k},\omega)=-\frac{e^2n}{mc}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\omega)-\langle\langle\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}|\boldsymbol{j}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\rangle_\omega\cdot\frac{i}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\omega)+\langle\langle\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\rangle_\omega i\varphi(\boldsymbol{k},\omega) \tag{18・30}$$

が得られる．部分積分により

$$\langle\langle\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}|\boldsymbol{j}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\rangle_\omega=-\frac{1}{i\hbar}\langle[\rho_{\boldsymbol{k}},\boldsymbol{j}_{-\boldsymbol{k}}]\rangle-i\omega\langle\langle\rho_{\boldsymbol{k}}|\boldsymbol{j}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\rangle_\omega \tag{18・31}$$

が得られる．（18・23），（18・31）を使って，（18・30）は保存則の形で書ける：

$$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{J}(\boldsymbol{k},\omega)=\omega\rho(\boldsymbol{k},\omega) \tag{18・30a}$$

ここに，電荷と電流のフーリエ成分の間の交換関係が考慮された：

$$\frac{1}{\hbar}[\rho_{\boldsymbol{k}},\boldsymbol{j}_{-\boldsymbol{k}}]=\frac{e^2}{m}\frac{N}{V}\boldsymbol{k},\qquad N=\sum_{q,\sigma}a_{q\sigma}^+a_{q\sigma} \tag{18・32}$$

事実，

$$\frac{1}{\hbar}[\rho_{\boldsymbol{k}},\boldsymbol{j}_{-\boldsymbol{k}}]=\frac{e^2}{m}\frac{1}{V}\sum_{q,\sigma}\left(\boldsymbol{q}-\frac{\boldsymbol{k}}{2}\right)(n_{q\sigma}-n_{q+k,\sigma})$$

で，これは $n_{q+k,\sigma}$ を含む項で，和の変数を取り換えると（18・32）になる．

こうして，電流と電荷の平均値は，保存則（18・30a）を正確に満たし，したがって，平均電流を計算すると同時に誘導電荷が得られることが確かめられた．

しかし，その逆は成り立たない．電流の方程式は，横方向の回転成分をもつのに対し，電荷の保存則はその縦成分しか定めないので，電荷の方程式から電流の方程式は導けない．

フーリエ表示で，電流の回転の方程式を得る．（18・12）の第1式の左辺にベクトル的に $\boldsymbol{k}$ を掛けると，

$$[\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{J}(\boldsymbol{k},\omega)]=-\frac{1}{c}\left(\frac{e^2n}{m}+\chi^{\mathrm{tr}}(k,\omega)\right)[\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\omega)]=\frac{i}{c}\left(\frac{e^2n}{m}+\chi^{\mathrm{tr}}(k,\omega)\right)\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\omega) \tag{18・33}$$

が得られる．この方程式の右辺の係数は，（18・26）にしたがって透磁率によって表わさ

れる．

一般的な系では，$\omega\to 0$, $\boldsymbol{k}\to 0$ のとき，項 $\chi^{\mathrm{tr}}(\boldsymbol{k},\ \omega)$ は e^2n/m の項をほとんど打ち消し，それらの和は非常に小さい反磁性効果を与えるのみである［**ランダウの反磁性**（文献 42, 44）参照］．この打ち消しが破られるのは超伝導系の場合だけで，その原因は素励起スペクトルにギャップが存在するからである[115,116]．

空間的に一様な媒質の極限的な場合，すなわち，$k\to 0$ のとき，誘電率（18・21）と縦方向の感受率（18・23）の公式が何を与えるか考慮しよう．この場合，公式の不定性を明らかにしなければならない．$\boldsymbol{k}$ に関して1次の項までの正確さで

$$\rho_{\boldsymbol{k}}=\frac{1}{\sqrt{V}}\int\rho(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{kx})}\mathrm{d}\boldsymbol{x}\simeq\frac{1}{\sqrt{V}}\int\rho(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}-\frac{i\boldsymbol{k}}{\sqrt{V}}\int\boldsymbol{x}\rho(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

となる．すなわち，

$$\rho_{\boldsymbol{k}}\simeq\frac{eN}{\sqrt{V}}-\frac{i\boldsymbol{k}}{\sqrt{V}}\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}} \tag{18・34}$$

である．ここで

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}}=\int\boldsymbol{x}\rho(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{18・34 a}$$

は，全双極子モーメントの演算子である．したがって，式（18・21）は，$\boldsymbol{k}\to 0$ のとき

$$\varepsilon^{-1}(0,\ \omega)=1+\frac{4\pi}{3V}\langle\langle\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}}\cdot|\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}}\rangle\rangle_{\omega} \tag{18・35}$$

の形となる．ここでは，媒質が等方的であるという条件が用いられた．上式中の点はスカラー積を意味する．

式（18・23）から，$\boldsymbol{k}\to 0$ のとき

$$\chi^{\mathrm{l}}(0,\ \omega)=\frac{1}{3}\langle\langle\dot{\boldsymbol{P}}_{\mathrm{d}}\cdot|\dot{\boldsymbol{P}}_{\mathrm{d}}\rangle\rangle_{\omega} \tag{18・36}$$

が得られる．

18・2 対称性と分散式

感受率テンソル（18・13），および誘電率（18・21），透磁率（18・26）は，一般化された感受率や運動論的係数と同様，（17・9），（17・25）の対称性をもっている：

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\ \omega)&=\chi_{\alpha\beta}{}^{*}(-\boldsymbol{k},\ -\omega),\\ \varepsilon(\boldsymbol{k},\ \omega)&=\varepsilon^{*}(-\boldsymbol{k},\ -\omega),\\ \mu(\boldsymbol{k},\ \omega)&=\mu^{*}(-\boldsymbol{k},\ -\omega).\end{aligned} \tag{18・37}$$

このことは，$\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}',\ t-t')$ が実数であることによる．

これに加えて，グリーン関数が，$\boldsymbol{k}\to-\boldsymbol{k}$ の置き換えと等価な空間座標反転 $x\to-x$ に関して対称であることを考慮すると，

$$\langle\!\langle j_{\boldsymbol{k}}{}^{\alpha}|j_{-\boldsymbol{k}}{}^{\beta}\rangle\!\rangle_{\omega}=\langle\!\langle j_{-\boldsymbol{k}}{}^{\alpha}|j_{\boldsymbol{k}}{}^{\beta}\rangle\!\rangle_{\omega},\qquad \langle\!\langle \rho_{\boldsymbol{k}}|\rho_{-\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_{\omega}=\langle\!\langle \rho_{-\boldsymbol{k}}|\rho_{\boldsymbol{k}}\rangle\!\rangle_{\omega} \tag{18・38}$$

となる．

したがって，感受率テンソル（18・13），および誘電率と透磁率は，次の対称性を示す：

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\omega)&=\chi_{\alpha\beta}{}^{*}(\boldsymbol{k},-\omega)=\chi_{\alpha\beta}(-\boldsymbol{k},\omega),\\ \varepsilon(\boldsymbol{k},\omega)&=\varepsilon^{*}(\boldsymbol{k},-\omega)=\varepsilon(-\boldsymbol{k},\omega),\\ \mu(\boldsymbol{k},\omega)&=\mu^{*}(\boldsymbol{k},-\omega)=\mu(-\boldsymbol{k},\omega).\end{aligned} \tag{18・37 a}$$

すなわち，$\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\omega)$, $\varepsilon(\boldsymbol{k},\omega)$, $\mu(\boldsymbol{k},\omega)$ の実数部は $\omega\to-\omega$ の置き換えに対して対称であり，それらの虚数部は反対称である：

$$\begin{aligned}\mathrm{Re}\,\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\omega)&=\mathrm{Re}\,\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},-\omega),\\ \mathrm{Re}\,\varepsilon(\boldsymbol{k},\omega)&=\mathrm{Re}\,\varepsilon(\boldsymbol{k},-\omega),\\ \mathrm{Re}\,\mu(\boldsymbol{k},\omega)&=\mathrm{Re}\,\mu(\boldsymbol{k},-\omega),\\ \mathrm{Im}\,\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\omega)&=-\mathrm{Im}\,\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},-\omega),\\ \mathrm{Im}\,\varepsilon(\boldsymbol{k},\omega)&=-\mathrm{Im}\,\varepsilon(\boldsymbol{k},-\omega),\\ \mathrm{Im}\,\mu(\boldsymbol{k},\omega)&=-\mathrm{Im}\,\mu(\boldsymbol{k},-\omega).\end{aligned} \tag{18・39}$$

（18・39）を考慮すると，（16・34）から感受率 $\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\omega)$ に対するクラマース-クローニッヒの分散公式†が得られる：

$$\begin{aligned}\mathrm{Re}\,\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\omega)-\frac{e^2n}{m}\delta_{\alpha\beta}&=\frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty}\frac{u}{u^2-\omega^2}\,\mathrm{Im}\,\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},u)\mathrm{d}u,\\ \mathrm{Im}\,\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\omega)&=-\frac{2\omega}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{Re}\,\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},u)-\dfrac{e^2n}{m}\delta_{\alpha\beta}}{u^2-\omega^2}\mathrm{d}u.\end{aligned} \tag{18・40}$$

18・3　電磁場中のスピンをもつ粒子系

スピンをもつ粒子系に対する電磁場の作用を調べ，平均電流とスピンの存在に伴う磁気モーメントを計算する．

粒子スピンと磁場 $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{x},t)$ との相互作用は，演算子

$$H'=-\int \boldsymbol{M}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{H}(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{18・41}$$

† クラマース-クローニッヒの公式の，相対論的な場合への一般化は，Leontovich[112,117] によってなされた．

によって表わされる．ここに，

$$M(x)=\sum_s \psi^+(x,\ s)\frac{e\hbar}{2mc}\sigma\psi(x,\ s) \qquad (18\cdot 41\,\mathrm{a})$$

は，磁気モーメントの密度演算子，$\sigma_x,\ \sigma_y,\ \sigma_z$ はパウリ行列である．粒子スピンは 1/2 と仮定する．

摂動演算子（18・41）は，

$$H'=\int M(x)\cdot \mathrm{rot}\,A(x,\ t)\mathrm{d}x=-\frac{1}{c}\int j_m(x)\cdot A(x,\ t)\mathrm{d}x \qquad (18\cdot 42)$$

の形に書かれる．ここに

$$j_m(x)=c\,\mathrm{rot}\,M(x) \qquad (18\cdot 42\,\mathrm{a})$$

は，粒子の磁気モーメントの存在に伴って生ずる電流密度演算子である．実際に，これは通常の電流の定義（18・6）と一致する：

$$j_m(x)=-c\frac{\delta H'}{\delta A(x)}. \qquad (18\cdot 43)$$

（15・47）にしたがって，摂動（18・41）は磁気モーメントを変える：

$$\langle M(x)\rangle=\langle M(x)\rangle_0+\iint_{-\infty}^{t}\chi_m(xt,\ x't')\cdot H(x',\ t')\mathrm{d}x'\mathrm{d}t', \qquad (18\cdot 44)$$

ここに，

$$\chi_m(xt,\ x't')=-\langle\!\langle M(x,\ t)M(x',\ t')\rangle\!\rangle \qquad (18\cdot 44\,\mathrm{a})$$

は，スピンと関係のある磁化率テンソルである．

関係式（18・44）は，フーリエ表示では特に簡単な形になる：

$$\langle M'(x)\rangle=\langle M(x)\rangle_0+\frac{1}{V}\sum_k\int_{-\infty}^{\infty}M(k,\ \omega)\mathrm{e}^{i(kx)-i\omega t}\mathrm{d}\omega,$$

$$M(x,\ t)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_k M_k(t)\mathrm{e}^{i(kx)} \qquad (18\cdot 45)$$

とおいて，系が空間的に一様であることを用いると，

$$M(k,\ \omega)=\chi_m(k,\ \omega)\cdot H(k,\ \omega) \qquad (18\cdot 46)$$

が得られる．ここに

$$\chi_m(k,\ \omega)=-\langle\!\langle M_k|M_{-k}\rangle\!\rangle_\omega \qquad (18\cdot 46\,\mathrm{a})$$

は，フーリエ表示でのスピン系の磁化率テンソルである．

磁場が空間的に一様である場合，式（18・46），（18・46 a）は既知の式（15・82），（15・83）に移る．テンソル $\chi_m(k,\ \omega)$ は（18・39），（18・40）と類似の対称条件と分散式を満たす．

18・4　双極子モーメントをもつ粒子系

誘電体理論で興味深いもう一つの場合は，双極子モーメントをもって相互作用している粒子系である．

このような系の電場によって引き起こされる分極率（誘電分極率）を計算する．粒子の双極子モーメントと電場の相互作用は，演算子

$$H' = -\int \boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x},\, t)\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{18・47}$$

によって表わされる．ここに，$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})$ は双極子モーメントの密度演算子（あるいは，力学変数）である．摂動（18・47）は，次式の密度の双極子モーメントを引き起こす：

$$\langle\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})\rangle = \langle\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})\rangle_0 + \int\int_{-\infty}^{t} \alpha(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}',\, t-t')\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x}',\, t')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t', \tag{18・48}$$

ここに，

$$\alpha(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}',\, t-t') = -\langle\langle\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x},\, t),\, \boldsymbol{P}(\boldsymbol{x}',\, t')\rangle\rangle \tag{18・48 a}$$

は，電気双極子系の誘電分極率テンソルで，$\langle\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})\rangle_0$ は $E\to0$ のときの平衡状態の双極子モーメント密度で，強誘電体の場合ゼロではない．（18・48）を（18・45）形のフーリエ表示に移し，系の空間的一様性を使うと，

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k},\, \omega) = \alpha(\boldsymbol{k},\, \omega)\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\, \omega) \tag{18・49}$$

が得られる．ここに，

$$\alpha(\boldsymbol{k},\, \omega) = -\langle\langle\boldsymbol{P}_{\boldsymbol{k}}|\boldsymbol{P}_{-\boldsymbol{k}}\rangle\rangle_\omega$$

は $\boldsymbol{k},\, \omega$ の関数で，系の誘電分極率テンソルである．

一様電場中の系の場合，あるいは，波長が十分に長く，相関距離程度では場の変化が無視できる場合には，誘電分極率と作用する場の関係は局所的で

$$\boldsymbol{P}(\omega) = \alpha(\omega)\cdot\boldsymbol{E}(\omega), \tag{18・50}$$

$$\alpha(\omega) = -\langle\langle\boldsymbol{P}|\boldsymbol{P}\rangle\rangle_\omega \tag{18・50 a}$$

ここで，

$$\boldsymbol{P} = \int \boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

は，全電気双極子モーメントである．（18・50 a）を分極率演算子の行列要素 P_i によって展開すると，

$$\mathrm{Re}\,\alpha_{xx}(\omega) = Q^{-1}\sum_{k,\,n} \mathrm{e}^{-\beta E_k}\frac{2\,\omega_{nk}}{{\omega_{nk}}^2-\omega^2}|{P_x}^{kn}|^2, \tag{18・51}$$

$$\mathrm{Im}\,\alpha_{xx}(\omega)=Q^{-1}\sum_{k,n}\mathrm{e}^{-\beta E_k}\frac{1}{2}|P_x^{kn}|^2[\delta(\omega_{nk}-\omega)-\delta(\omega_{nk}+\omega)] \tag{18・51}$$

が得られる．ここに，

$$P_x^{kn}=(C_k^*P_xC_n),\qquad \omega_{nk}=(E_n-E_k)/\hbar.$$

C_k, E_k は，それぞれ，状態 k の波動関数とエネルギーである．

こうして，統計平均に関する**クラマース-ハイゼンベルクの公式**[100,106,107]が得られた．

訳　者　付　録

久保公式の導出（古典論）

（15・8）以下（15・16）あたりまでの導出を，ほぼ久保の原論文にしたがって述べる．内容としては本文と同じことであるが，この方がわかりやすいであろう．本文の式に対応するものは２重に番号を付する．（15・4）を

$$\frac{\partial f}{\partial t}=i(L+L_1)f \qquad (15\cdot 4)\quad (1)$$

と記す．ここに iL, iL_1 はそれぞれに対応するハミルトニアンとのポアソン括弧をつくる線形演算子である．すなわち

$$iLg\equiv\sum\left(\frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial g}{\partial p}-\frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial g}{\partial q}\right)$$

$$iL_1g\equiv\sum\left(\frac{\partial H_t^1}{\partial q}\frac{\partial g}{\partial p}-\frac{\partial H_t^1}{\partial p}\frac{\partial g}{\partial q}\right)$$

である．

$$f(p,\ q,\ t)=\mathrm{e}^{itL}f_1(p,\ q,\ t) \qquad (15\cdot 6)\quad (2)$$

とおけば（1）は

$$\frac{\partial f_1}{\partial t}=i\hat{L}_1(t)f_1(t) \qquad (15\cdot 8)\quad (3)$$

ここに

$$i\hat{L}_1(t)=\mathrm{e}^{-itL}iL_1(t)\mathrm{e}^{itL} \qquad (4)$$

である．（3）の両辺を積分して

$$f_1(t)=f_1(-\infty)+\int_{-\infty}^{t}t\hat{L}_1(t')f_1(t')\mathrm{d}t' \qquad (15\cdot 11)\quad (5)$$

これに e^{iLt} を左から演算し，（2），（4）を用いると

$$f(t)=f_0+\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{i(t-t')L}iL_1(t')f(t')\,\mathrm{d}t'. \qquad (15\cdot 11\,\mathrm{a})\quad (6)$$

これは反復代入で解かれるが（15・3項），線形応答としては H_t^1 の1次までの近似で

$$f(t)=f_0+\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{i(t-t')L}iL_1(t')f_0\mathrm{d}t'. \qquad (15\cdot 12)\quad (7)$$

この分布関数によって物理量 $A(p, q)$ の平均を求めると

$$\langle A\rangle_t-\langle A\rangle_0=\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\int\mathrm{d}\Gamma A\mathrm{e}^{i(t-t')L}iL_1(t')f_0$$

$$=\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\int\mathrm{d}\Gamma A(p, q)\mathrm{e}^{i(t-t')L}\sum\left(\frac{\partial H_{t'}^1}{\partial q}\frac{\partial}{\partial p}-\frac{\partial H_{t'}^1}{\partial q}\frac{\partial}{\partial p}\right)f_0$$

(15・16)（8）

となる．ここでは iL の演算はその右にある関数に作用しているが，これを左に移すために，一般的な関係式，

$$\int\mathrm{d}\Gamma A(p, q)e^{i\tau L}g(p, q)=\int\mathrm{d}\Gamma g(p, q)\mathrm{e}^{-i\tau L}A(p, q) \qquad (9)$$

に注意する．この公式の証明は次の通りである．本文の（2・2 a）によって，

$$\text{左辺}=\int\mathrm{d}\Gamma A(p, q)g(p(-\tau), q(-\tau))$$

であるが，これは位相空間全体の積分だから，単なる積分変数の書き換え

$$(p, q)\to(p(\tau), q(\tau))$$

$$(p(-\tau), q(-\tau))\to(p(0), q(0))\equiv(p, q)$$

を行なってよい．すなわち

$$\text{左辺}=\int\mathrm{d}\Gamma(\tau)A(p(\tau), q(\tau)g(p, q).$$

ところで位相空間素片について本文（2・3）のように，

$$\mathrm{d}p(\tau)\mathrm{d}q(\tau)=\mathrm{d}p\mathrm{d}q$$

（リウヴィルの定理）であるから

$$\text{左辺}=\int\mathrm{d}\Gamma A(p(\tau), q(\tau))g(p, q).$$

再び（2・2 a）によって

$$A(p(\tau)q(\tau))=\mathrm{e}^{-i\tau L}A(p, q).$$

これで（9）が証明された．（9）を（8）に適用すれば

$$\langle A\rangle_t-\langle A\rangle_0=\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\int\mathrm{d}\Gamma\sum\left(\frac{\partial H_{t'}^1}{\partial q}\frac{\partial f_0}{\partial p}-\frac{\partial H_{t'}^1}{\partial p}\frac{\partial f_0}{\partial q}\right)\mathrm{e}^{-i(t-t')L}A(p, q) \qquad (10)$$

あるいは

$$\langle A\rangle_t-\langle A\rangle_0=\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\int\mathrm{d}\Gamma\{H^1_{t'},\ f_0\}A(t-t') \tag{11}$$

ただし

$$A(t-t')=A(p(t-t'),\ q(t-t')).$$

ここで f_0 にカノニカル分布を入れれば,

$$\frac{\partial f_0}{\partial p}=-\beta\frac{\partial H}{\partial p}f_0,\qquad \frac{\partial f_0}{\partial q}=-\beta\frac{\partial H}{\partial q}f_0$$

だから

$$\langle A\rangle_t-\langle A\rangle_0=-\beta\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\int\mathrm{d}\Gamma f_0\{H^1_{t'},\ H\}A(t-t')$$

$$=-\beta\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\langle\dot{H}^1_{t'}A(t-t')\rangle_0 \qquad (15\cdot22) \tag{12}$$

を得る．これはまた

$$\langle A\rangle_t-\langle A\rangle_0=\beta\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\langle H^1_{t'}\dot{A}(t-t')\rangle_0 \qquad (15\cdot22) \tag{13}$$

としてよい．本文にある通り，これは平衡分布における相関の定常性，すなわち

$$\langle X(\tau)Y(\tau+t)\rangle_0$$

が τ によらないこと，したがって

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\langle X(\tau)Y(\tau+t)\rangle_0=\langle\dot{X}(\tau)Y(\tau+t)\rangle_0+\langle X(\tau)\dot{Y}(\tau+t)\rangle_1=0$$

$$\therefore\quad \langle\dot{X}(0)Y(t)\rangle_0=-\langle X(0)\dot{Y}(t)\rangle_0$$

からわかる．この定常性は

$$\int\mathrm{d}\Gamma f_0(p,\ q)X(p(\tau),\ q(\tau))Y(p(\tau+t),\ q(\tau+t))$$

$$=\int\mathrm{d}\Gamma f_0(p,\ q)X(p,\ q)Y(p(t),\ q(t))$$

から知れる．これは f_0, $\mathrm{d}\Gamma$ が運動によって変わらないから $\mathrm{d}\Gamma f_0(p,\ q)\to\mathrm{d}\Gamma(\tau)f_0(p(\tau),\ q(\tau))$ とし，さらに $p(\tau),\ q(\tau)\to p,\ q$ と変数を換えればよい．

(10) にもどって右辺を $\partial f_0/\partial p$, $\partial f_0/\partial q$ について部分積分する．$p\to\pm\infty$, また空間座標については，系を閉じ込める空間領域 V の境界ではポテンシャルが無限大になるとして，積分限界上で $f_0\to 0$ であるから，その寄与はなく，

$$\langle A\rangle_t-\langle A\rangle_0=-\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\int\mathrm{d}\Gamma f_0\sum\left(\frac{\partial H^1_{t'}}{\partial q}\frac{\partial}{\partial p}-\frac{\partial H^1_{t'}}{\partial p}\frac{\partial}{\partial q}\right)\mathrm{e}^{-i(t-t')L}A(p,\ q)$$

$$=\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\int\mathrm{d}\Gamma f_0\{A(t-t'),\ H^1_{t'}\} \qquad (15\cdot16) \tag{14}$$

が得られる.

量子論的な場合の議論は15・2項の通りでよいが，以上に述べた古典的な場合との対応を述べておく．密度行列 ρ に対して

$$iL\rho=\frac{1}{i\hbar}[H,\rho]\equiv\frac{1}{i\hbar}H^{\times}\rho$$
$$iL_1\rho=\frac{1}{i\hbar}[H_t^1,\rho]\equiv\frac{1}{i\hbar}H_t^{1\times}\rho \tag{15}$$

と定義する．iL, iL_1 は量子的なリウヴィル演算子であり，$H^{\times}$ は交換子をつくる線形演算子である．この記法では，(15・31) は (15・4)，(1) と同じ形をもつ．したがって，

$$\rho=\mathrm{e}^{iLt}\rho_1$$

とおくと，ρ_1 は (3) と同じく

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_1=i\hat{L}_1(t)\rho_1$$

を満たすから，ρ は (6) と同じく

$$\rho(t)=\rho_0+\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{i(t-t')L}iL_1(t')\rho(t')\mathrm{d}t' \tag{16}$$

を満たす．線形近似では

$$\rho(t)=\rho_0+\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{i(t-t')L}iL_1(t')\rho_0\mathrm{d}t'. \tag{17}$$

ところで (15) の定義にしたがうと

$$g(t)=\mathrm{e}^{i\tau L}g_0=\mathrm{e}^{-i\tau H/\hbar}g_0\mathrm{e}^{i\tau H/\hbar} \tag{18}$$

である．なぜならば，この両辺を微分すると

$$\frac{\mathrm{d}g(t)}{\mathrm{d}t}=iLg(t)=\frac{1}{i\hbar}(Hg-gH)\equiv\frac{1}{i\hbar}[H,g(t)]$$

であるからである．(18) によって (17) は

$$\rho(t)=\rho_0+\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{-i(t-t')H/\hbar}\frac{1}{i\hbar}[H_{t'}^1,\rho_0]\mathrm{e}^{-i(t-t')H/\hbar}\mathrm{d}t'.\quad(15\cdot 37\,\mathrm{a}) \tag{19}$$

以下の導出は本文の通りである．量子論の形式では，ポアソン括弧は交換子となり，位相積分は対角和 (trace) の演算となるので，

$$\mathrm{tr}\,AB\cdots JK=\mathrm{tr}\,KAB\cdots J \tag{20}$$

のような変形によって形式的に演算が行なわれ，種々の形の結果が容易に得られる．しかし，注意すべきことは (20) が許されるには条件が必要なことである．たとえば

$$\mathrm{tr}\,AB=\mathrm{tr}\,BA$$

は，ある基底を選んだ表現での行列については

$$\sum_i \sum_k A_{ik}A_{ki} = \sum_k \sum_i B_{ki}A_{ik}$$

である．行列が有限次元であれば和の順序の交換は問題ないが，一般には無限行列であるから，これは2重級数の和の順序の交換であって，たとえばそれが絶対収束ならば許されるが，そうでなければ必ずしも成り立たたない．同様のことは（20）について注意すべきである．これに不注意で誤りを犯している場合がある．われわれの場合には，対角和の演算の中に ρ_0 を含む．これは古典的にいえば p, q に関し，境界値で速やかに0になるなどの性格をもち，量子力学的にも，2重（多重）級数和が素直な収束性をもつことを保証するものであるから，安心して対角和の演算の順序の変更を行なうことができる．

文　　献

前　　章

1) S. R. de Groot and P. Mazur, *Nonequilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).

2) N. N. Bogolyubov, *Problems of a Dynamical Theory in Statistical Physics*, p. 11 of Vol. 1 of "Studies in Statistical Mechanics," ed. by J. de Boer and G. E. Uhlenbeck (North-Holland, Amsterdam, 1962).

3) J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **14**, 180 (1946); **15**, 72 (1947).

4) H. S. Green, *The Molecular Theory of Fluids* (North-Holland, Amsterdam, 1952).

5) L. van Hove, Physica **21**, 517 (1955).

6) I. Prigogine, *Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Interscience, New York, 1962).

7) Yu. L. Klimontovich, *The Statistical Theory of Nonequilibrium Processes in a Plasma* (Pergamon, Oxford, 1967).

8) J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, in Vol. 2 of "The Collected Works of J. Willard Gibbs" (Longmans, New York, 1931).

9) G. V. Chester, Rep. Progr. Phys. **26**, 411 (1963).

10) R. Kubo, Lectures in Theoretical Physics **1**, 120 (1959) [*Boulder Summer Institute for Theoretical Physics, 1958* (Interscience, New York, 1959)].

11) R. Koubo, p. 81 of "Statistical Mechanics of Equilibrium and Nonequilibrium," *Proc. Int. Symp. on Statistical Mechanics and Thermodynamics, Aachen, 1964*, ed. by J. Meixner (North-Holland, Amsterdam, 1965).

12) W. Bernard and H. B. Callen, Rev. Mod. Phys. **31**, 1017 (1959).

13) R. Zwanzig, Ann. Rev. Phys. Chem. **16**, 67 (1965).

14) H. B. Callen and T. A. Welton, Phys. Rev. **83**, 34 (1951).

15) T. L. Hill, *Statistical Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1956).

16) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, Oxford, 1969).

17) K. Huang, *Statistical Mechanics* (Wiley, New York, 1963).

18) S. A. Rice and P. Gray, *The Statistical Mechanics of Simple Liquids* (Interscience, New York, 1965).
19) A. Münster, *Statistical Thermodynamics*, Vol. 1 (Academic, New York, 1969).
20) D. N. Zubarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **140**, 92 (1961); **162**, 532, 794 (1965); **164**, 537 (1965) [Sov. Phys.-Doklady **6**, 776 (1962); **10**, 452 (1965); **10**, 526 (1966); **10**, 850 (1966)]; Fortsch. Phys. **18**, 125 (1970); Teor. Mat. Fiz. **3**, 276 (1970) [Theor. Math. Phys. **3**, 505 (1970)].
21) D. N. Zubarev and V. P. Kalashnikov, Teor. Mat. Fiz. **1**, 137 (1969); **3**, 126 (1970) [Theor. Math. Phys. **1**, 108 (1969); **3**, 395 (1970)]; Physica **46**, 550 (1970).
22) L. L. Buishvili and D. N. Zubarev, Fiz. Tverd. Tela **7**, 722 (1965) [Sov. Phys.-Solid State **7**, 580 (1965)].
23) A. G. Bashkirov and D. N. Zubarev, Teor. Mat. Fiz. **1**, 407 (1969) [Theor. Math. Phys. **1**, 311 (1969)].
24) L. A. Pokrovskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR **182**, 317 (1968); **183**, 806 (1968) [Sov. Phys.-Doklady **13**, 911 (1969); **13**, 1216 (1969)].

I　　章

1) J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, in Vol. 2 of "The Collected Works of J. Willard Gibbs" (Longmans, New York, 1931).
2) M. A. Leontovich, *Statistical Physics* (Moscow, Leningrad, 1944).
3) I. Prigogine, *Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Interscience, New York, 1962).
4) S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, 3rd ed. (Cambridge, 1970).
5) P. Ehrenfest and T. Ehrenfest, *Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaften*, Vol. IV, Art. 32 (1907–1914). [Reprinted in "Paul Ehrenfest, *Collected Scientific Papers*", ed. by M. J. Klein, p. 213 (North-Holland, Amsterdam, 1959)].
6) D. ter Haar, Rev. Mod. Phys. **27**, 289 (1955).
7) J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **14**, 180 (1946); **15**, 72 (1947).
8) N. N. Bogolyubov and Yu. A. Mitropol'skii, *Asymptotic Methods in the Theory of Nonlinear Oscillations* (Moscow, 1955).
9) N. N. Bogolyubov, *Problems of Dynamic Theory in Statistical Physics*, p. 11 of Vol. 1 of "Studies in Statistical Mechanics," ed. by J. de Boer and G. E. Uhlenbeck (North-Holland, Amsterdam, 1962).
10) M. Gell-Mann and M. L. Goldberger, Phys. Rev. **91**, 398 (1953).
11) "Ergodic Theories," *Rend. Scuola Int. Fisica "Enrico Fermi," 14 corso, Varenna, 1960* (Academic, New York, 1961).

12) R. Kurth, *Axiomatics of Statistical Mechanics* (Pergamon, Oxford, 1960).

13) L. van Hove, Physica **15**, 951 (1949).

14) C. N. Yang and T. D. Lee, Phys. Rev. **87**, 404 (1952).

15) D. Ruelle, Helv. Phys. Acta **36**, 183 (1963); *Statistical Mechanics: Rigorous Results* (Benjamin, Amsterdam, 1969).

16) R. L. Dobryshin, Teor. Veroyat. ee Primen. **9**, 626 (1964) [Theory Probab. Its Appl. (USSR) **9**, 566 (1964)].

17a) M. E. Fisher, Arch. Ration. Mech. Anal. **17**, 377 (1964).

17b) J. Ginibre, J. Math. Phys. **6**, 238 (1965).

17c) J. van der Linden, Physica **32**, 642 (1966).

17d) J. van der Linden and P. Mazur, Physica **36**, 491 (1967).

17e) N. N. Bogolyubov, D. Ya. Petrina and B. I. Khatset, Teor. Mat. Fiz. **1**, 251 (1969) [Theor. Math. Phys. **1**, 194 (1969)].

18) Yu. A. Krutkov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **1**, 3 (1933).

19) P. Courant and D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, Vol. 1 (Interscience, New York, 1970).

20) A. Ya. Khinchin, *Statistical Mechanics* (Dover, New York, 1949).

21) A. Ya. Khinchin, Tr. Mat. Inst. Nauk SSSR **33**, 3 (1950).

22) E. T. Jaynes, Phys. Rev. **106**, 620 (1957); **108**, 171 (1957).

23) E. T. Jaynes, *Information Theory and Statistical Mechanics*, in "Statistical Physics," *Brandeis Lectures*, Vol. 3, p. 181 (Benjamin, New York, 1963).

24) S. Shubin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **1**, 301 (1935).

25) R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics* (Cambridge, 1939).

26) T. L. Hill, *Statistical Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1956).

27) D. N. Zubarev, Nauch. Dokl. Vyssh. Shkoly, Ser. Fiz.-Mat. Nauk, No. 6, p. 169 (1958).

28) C. E. Shannon, *Papers on Information Theory and Cybernetics* (Moscow, 1963).

29) A. Ya. Khinchin, Usp. Mat. Nauk **8** (3), 3 (1953).

30) R. Greene and H. B. Callen, Phys. Rev. **83**, 1231 (1951).

31) A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig) **33**, 1275 (1910).

32) A. Münster, *Rend. Scuola Int. Fisica "Enrico Fermi," 10 corso Varenna, 1959* (Soc. Ital. di Fisica, 1960).

33) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, Oxford, 1969).

34) N. N. Bogolyubov and B. I. Khatset, Dokl. Akad. Nauk SSSR **66**, 321 (1949).

II 章

1) N. N. Bogolyubov, *Lectures on Quantum Statistics* (Gordon and Breach, New York, 1967).
2) J. von Neumann, *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics* (Princeton, N. J., 1955).
3) J. von Neumann, Nachr. Ges. Wiss. Goettingen, Math. Phys. Kl. (1927) p. 273.
4) R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics* (Oxford, 1938).
5) L. I. Mandel'shtam, *Complete Collected Works*, Vol. 5 (Moscow, 1950).
6) F. London and E. Bauer, *La théorie de l'observation en méchanique quantique* (Hermann, Paris, 1939).
7) G. Ludwig, *Die Grundlagen der Quantenmechanik* (Springer-Verlag, Berlin, 1954).
8) D. ter Haar, Rep. Progr. Phys. **24**, 304 (1961).
9) W. Elsasser, Phys. Rev. **52**, 987 (1937).
10) U. Fano, Rev. Mod. Phys. **29**, 74 (1957).
11) L. D. Landau, Z. Phys. **45**, 430 (1927).
12) E. Wigner, Phys. Rev. **40**, 749 (1932).
13) "Ergodic Theories," *Rend. Scuola Int. Fisica "Enrico Fermi," 14 corso, Varenna, 1960* (Academic, New York, 1961).
14) D. ter Haar, Rev. Mod. Phys. **27**, 289 (1955).
15) S. Shubin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **1**, 301 (1935).
16) R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics* (Cambridge, 1939).
17) T. L. Hill, *Statistical Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1956).
18) E. T. Jaynes, Phys. Rev. **106**, 620 (1957); **108**, 171 (1957).
19) E. T. Jaynes, *Information Theory and Statistical Mechanics*, in "Statistical Physics," *Brandeis Lectures*, Vol. 3, p. 181 (Benjamin, New York, 1963).
20) M. J. Klein, p. 198 of "Thermodynamics of Irreversible Processes, "*Rend. Scuola Int. Fisica "Enrico Fermi," 10 corso, Varenna, 1959* (Soc. Ital. di Fisica, 1960).
21) F. E. Simon, p. 9 of Vol. 2 of "*Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*" (Reinhold, New York, 1955).
22) J. Wilks, *The Third Law of Thermodynamics* (Oxford, 1961).
23) D. N. Zubarev, Nauch. Dokl. Vyssh. Shkoly, Ser. Fiz.-Mat. Nauk, No. 6, p. 169 (1958).
24) J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, in Vol. 2 of "The Collected Works of J. Willard Gibbs" (Longmans, New York, 1931).

25) S. Ono and S. Kondo, *Molecular Theory of Surface Tension in Liquids, Handbuch der Physik*, Vol. 10, p. 134 (Springer-Verlag, Berlin, 1960).

25a) A. I. Rusanov, *Phase Equilibria and Surface Phenomena*, "Khimiya" (Moscow, 1967).

26) G. E. Uhlenbeck and L. Gropper, Phys. Rev. **41**, 79 (1932).

27) J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **44**, 31 (1933).

27a) J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **45**, 116 (1934).

28) D. I. Blokhintsev, J. Phys. USSR **2**, 71 (1940).

Ⅲ 章

1) R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).

2) R. Kubo, M. Yokota, and S. Nakajima, J. Phys. Soc. Japan **12**, 1203 (1957).

3) R. Kubo, p. 81 of "Statstical Mechanics of Equilibrium and Nonequilibrium," *Proc. Int. Symp. on Statistical Mechanics and Thermodynamics, Aachen, 1964*, ed. by J. Meixner (North-Holland, Amsterdam, 1965).

4) R. Kubo, Lectures in Theoretical Physics **1**, 120 (1959) [*Boulder Summer Institute for Theoretical Physics, 1958* (Interscience, New York, 1959)].

5) E. W. Montroll, p. 217 of "Thermodynamics of Irreversible Processes," *Rend. Scuola Int. Fisica "Enrico Fermi," 10 corso, Varenna, 1959* (Soc. Ital. di Fisica, 1960).

6) L. I. Komarov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **48**, 145 (1965) [Sov. Phys.-JETP, **21**, 99 (1965)].

7) J. M. Luttinger, Phys. Rev. **135A**, 1505 (1964).

8) L. P. Kadanoff and P. C. Martin, Ann. Phys. **24**, 419 (1963).

9) P. C. Martin, p. 100 of "Statistical Mechanics of Equilibrium and Nonequilibrium," *Proc. Int. Symp. on Statistical Mechanics and Thermodynamics, Aachen, 1964*, ed. by J. Meixner (North-Holland, Amsterdam, 1965).

10) G. V. Chester, Rep. Progr. Phys. **26**, 411 (1963).

11) W. Bernard and H. B. Callen, Rev. Mod. Phys. **31**, 1017 (1959).

12) D. N. Zubarev, Usp. Fiz. Nauk **71**, 71 (1960) [Sov. Phys.-Uspekhi **3**, 320 (1960)].

13) V. L. Bonch-Bruevich and S. V. Tyablikov, *The Green Function Method in Statistical Mechanics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).

14) S. V. Tyablikov, *Methods in the Quantum Theory of Magnetism* (Plenum, New York, 1967).

15) N. N. Bogolyubov and S. V. Tyablikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **126**, 53 (1959) [Sov. Phys.-Doklady **4**, 589 (1959)].

16) A. Ya. Khinchin, *Statistical Mechanics* (Dover, New York, 1949).

17) J. L. Doob, *Stochastic Processes* (Wiley, New York, 1953).
18) N. N. Bogolyubov, Jr., and B. I. Sadovnikov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **43**, 677 (1962) [Sov. Phys.-JETP **16**, 482 (1963)].
19) B. I. Sadovnikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **164**, 785 (1965) [Sov. Phys.-Doklady **10**, 934 (1966)]; Physica **32**, 858 (1969).
20) J. C. Herzel, J. Math. Phys. **8**, 1650 (1967); **11**, 741 (1970).
21) J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **14**, 180 (1946).
22) H. B. Callen and T. A. Welton, Phys. Rev. **83**, 34 (1951).
23) N. N. Bogolyubov and D. V. Shirkov, *Introduction to the Theory of Quantized Fields* (Interscience, New York, 1959).
24) S. S. Schweber, H. A. Bethe, and F. de Hoffmann, *Mesons and Fields*, Vol. 1 (Row and Peterson, Evanston, Ill., 1955).
25) S. S. Schweber, *An Introduction to Relativistic Quantum Field Theory* (Harper and Row, New York, 1961).
26) A. I. Akhiezer and V. B. Berestetskii, *Quantum Electrodynamics* (Interscience, New York, 1965).
27) A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford, 1961).
28) A. A. Samokhin, Physica **32**, 823 (1966); Zh. Eksp. Teor. Fiz. **51**, 928 (1966) [Sov. Phys.-JETP **24**, 617 (1967)]; Fiz. Tverd. Tela **9**, 1597 (1967) [Sov. Phys.-Solid State **9**, 1257 (1967)].
29) A. A. Pervozvanskii, *Random Processes in Nonlinear Control Systems* (Academic, New York, 1965).
30) A. K. Zarembo and V. A. Krasil'nikov, *Introduction to Nonlinear Acoustics* (Moscow, 1966).
31) V. M. Fain and Ya. I. Khanin, *Quantum Electronics* (Pergamon, Oxford, 1969).
32) "Quantum Optics and Electronics," *Lectures at the Summer School of Theoretical Physics, Les Houches, 1964*, ed. by C. De Witt (Gordon and Breach, New York, 1965).
33) D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics* (Princeton, N. J., 1955).
34) N. N. Bogolyubov and Yu. A. Mitropol'skii, *Asymptotic Methods in the Theory of Nonlinear Oscillations* (Moscow, 1955).
35) Yu. A. Mitropol'skii, *Nonstationary Processes in Nonlinear Oscillatory Systems* (Kiev, 1955).
36) A. A. Andronov, A. A. Vitt, and S. É. Khaikin, *Theory of Oscillators* (Pergamon, Oxford, 1966).
37) I. V. Aleksandrov, *The Theory of Nuclear Magnetic Resonance* (Academic, New York, 1966).

38) S. A. Akhmanov, and R. V. Khokhlov, *Problems of Nonlinear Optics* (Moscow, 1964).
39) E. W. Montroll and J. C. Ward, Physica **25**, 423 (1959).
40) T. Izuyama, Progr. Theor. Phys. **25**, 964 (1961).
41) N. M. Plakida, Fiz. Tverd. Tela **6**, 3444 (1964) [Sov. Phys.-Solid State **6**, 2754 (1965)]; Fiz. Metal. Metalloved. **21**, 657 (1966) [Phys. Metals Metallogr. (USSR) **21** (5), 16 (1966)]; Zh. Eksp. Teor. Fiz. **53**, 2041 (1967) [Sov. Phys.-JETP **26**, 1155 (1968)].
42) J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambride, 1965).
43) F. Seitz, *Modern Theory of Solids* (McGraw-Hill, New York, 1940).
44) D. Pines, *Elementary Excitations in Solids* (Benjamin, New York, 1963).
45) J. M. Ziman, *Electrons and Phonons* (Oxford, 1960).
46) J. Bardeen and D. Pines, Phys. Rev. **99**, 1140 (1955).
47) M. Gell-Mann and M. L. Goldberger, Phys. Rev. **91**, 398 (1953).
48) H. Nakano, Progr. Theor. Phys. **17**, 145 (1957).
49) S. Fujita and R. Abe, J. Math. Phys. **3**, 350 (1962).
50) G. V. Chester and A. Thellung, Proc. Phys. Soc. **73**, 745 (1959).
51) S. Fujita, *Introduction to Nonequilibrium Quantum Statistical Mechanics* (Saunders, Philadelphia, 1966).
52) K. Yamada, Progr. Theor. Phys. **28**, 299 (1962).
53) K. H. Michel and J. M. van Leeuwen, Physica **30**, 410 (1964).
54) T. Holstein, Ann. Phys. (New York) **29**, 410 (1964).
55) J. S. Langer, Phys. Rev. **127**, 5 (1962).
56) E. Verboven, Physica **26**, 1091 (1962).
57) R. Kubo and K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan **9**, 888 (1954).
58) S. V. Tyablikov, Fiz. Tverd. Tela **2**, 361 (1960) [Sov. Phys.-Solid State **2**, 332 (1960)].
59) S. V. Tyablikov, Fiz. Tverd. Tela **2**, 2009 (1960) [Sov. Phys.-Solid State **2**, 1805 (1961)].
60) A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, and I. E. Dzyaloshinskii, *Quantum Field Theoretical Methods in Statistical Physics* (Pergamon, Oxford, 1965).
61) D. A. Kirzhnits, *Field Theoretical Methods in Many-Body Systems* (Pergamon, Oxford, 1967).
62) D. Thouless, *The Quantum Mechanics of Many-Body Systems* (Academic, New York, 1961).
63) L. P. Kandanoff and G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics* (Benjamin, New York, 1962).
64) P. C. Martin and J. Schwinger, Phys. Rev. **115**, 1342 (1959).

65) T. Matsubara, Progr. Theor. Phys. **14**, 351 (1955).

66) V. N. Kashcheev, *Thermodynamics of a Ferromagnet near the Curie Point*, (Riga, 1966).

67) N. N. Bogolyubov, B. V. Medvedev, and M. K. Polivanov, *Problems of Dispersion Relations* (Moscow, 1958).

68) Sh. M. Kogan, Dokl. Akad. Nauk SSSR **126**, 546 (1959) [Sov. Phys.-Doklady **4**, 604 (1959).

69) P. Mazur, p. 167 of "Thermodynamics of Irreversible Processes," *Rend. Scuola Int. Fisica "Enrico Fermi," 10 corso, Varenna, 1959* (Soc. Ital. Fisica, 1960).

70) H. B. Callen, R. H. Swendsen, and R. A. Tahir-Kheli, Phys. Lett. **25 A**, 505 (1967).

71) P. Bocchieri and A. Loinger, Phys. Rev. **107**, 337 (1957).

71a) I. C. Percival, J. Math. Phys. **2**, 235 (1961).

72) M. Kac, *Probability and Related Topics in Physical Sciences*, Vol. 1 of "Lectures in Applied Mathematics" (Interscience, London, 1959).

73) N. N. Bogolyubov and O. S. Parasyuk, Dokl. Akad. Nauk SSSR **109**, 717 (1956).

74) M. A. Lavrent'ev and B. V. Shabat, *Methods in the Theory of Functions of a Complex Variable* (Moscow, 1958).

75) E. S. Fradkin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **36**, 1286 (1959) [Sov. Phys.-JETP **9**, 912 (1959)]; Dokl. Akad. Nauk SSSR, **125**, 66 (1959) [Sov. Phys.-Doklady **4**, 327 (1959)]; Nucl. Phys. **12**, 465 (1959).

76) L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **34**, 262 (1958) [Sov. Phys.-JETP **7**, 182 (1958)].

77) N. N. Bogolyubov, *Quasi-Averages in Problems of Statistical Mechanics*, p. 1 of Vol. 2 of "Lectures on Quantum Statistics" (Gordon and Breach, New York, 1970).

78) H. Nyquist, Phys. Rev. **32**, 110 (1928).

79) H. B. Callen and R. F. Greene, Phys. Rev. **86**, 702 (1952).

80) R. F. Greene and H. B. Callen, Phys. Rev. **88**, 1387 (1952).

81) H. B. Callen, M. L. Barasch, and J. L. Jackson, Phys. Rev. **88**, 1382 (1952).

82) S. R. de Groot and P. Mazur, *Nonequilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).

83) H. A. Kramers, Atti. Congr. Intern. Fisici Como **2**, 545 (1927).

84) R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Amer. **12**, 547 (1926).

85) L. Onsager, Phys. Rev. 37, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).

86) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Mechanics of Continuous Media* (Moscow, 1953).

87) K. G. Denbigh, *The Thermodynamics of the Steady State* (Wiley, New York,

1951).
88) I. Prigogine, *Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Processes*, 3rd ed. (Interscience, New York, 1967).
89) R. Haase, *Thermodynamics of Irreversible Processes* (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1969).
90) S. R. de Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes* (North-Holland, Amsterdam, 1951).
91) S. M. Rytov, *Theory of Electrical Fluctuations and Thermal Radiation* (Moscow, 1953).
92) S. M. Rytov, Usp. Fiz. Nauk **63**, 657 (1957) [Adv. Phys. Sci., Vol. 63, Part II, 891 (1957) (Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem)].
93) M. L. Levin and S. M. Rytov, *Theory of Epuilibrium Thermal Fluctuations in Electrodynamics* (Moscow, 1967).
94) F. V. Bunkin, Zh. Eksp. Teos. Fiz. **32**, 338, 811 (1957) [Sov. Phys.-JETP **5**, 277, 665 (1957)].
95) F. V. Bunkin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **44**, 1567 (1963) [Sov. Phys.-JETP **17**, 1054 (1963)].
96) M. Lax, Rev. Mod. Phys. **32**, 25 (1960).
97) M. Lax and P. Mengert, Phys. Chem. Sol. **14**, 248 (1960).
98) M. Lax, Rev. Mod. Phys. **38**, 359 (1966).
99) M. Lax, Phys. Rev. **145**, 110 (1966).
100) A. S. Davydov, *Quantum Mechanics* (Pergamon, Oxford, 1965).
101) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, Oxford, 1969).
102) L. P. Kadanoff and P. C. Martin, Phys. Rev. **124**, 670 (1961).
103) J. M. Blatt and T. Matsubara, Progr. Theor. Phys. **21**, 696 (1959).
104) O. V. Konstantinov and V. I. Perel', Zh. Eksp. Teor. Fiz. **37**, 786 (1959) [Sov. Phys.-JETP **10**, 560 (1960)].
105) N. N. Bogolyubov, *Lectures on Quantum Statistics* (Gordon and Breach, New York, 1967).
106) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics* (Pergamon, Oxford, 1965).
107) D. I. Blokhintsev, *Quantum Mechanics* (Reidel, Dordrecht, 1964).
108) R Becker, *Electromagnetic Fields and Interactions* (Blackie, London, 1964).
109) P. P. Ewald, Ann. Phys. (Leipzig) **54**, 519, 557 (1917); **64**, 253 (1921); Nachr. Ges. Wiss. Goettingen Math. Phys. Kl. Fachgruppe 2, **3**, 55 (1938).
110) M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford, 1954).
111) V. M. Agranovich and V. L. Ginzburg, *Spatial Dispersion in Crystal Optics*

and the Theory of Excitons (Interscience, London, 1966).
112) V. P. Silin and A. A. Rukhadze, *Electromagnetic Properties of Plasma and Plasm-like Media* (Moscow, 1961).
113) Yu. L. Klimontovich, *The Statistical Theory of Nonequilibrium Processes in a Plasma* (Pergamon, Oxford, 1967).
114) R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford, 1955).
115) J. Bardeen and J. R. Schrieffer, "Recent Developments in Superconductivity," *Progr. Low Temp. Phys.*, Vol. 3, ed. by C. J. Gorter, p. 170 (North-Holland, Amsterdam, 1961).
116) N. N. Bogolyubov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **34**, 58 (1958) [Sov. Phys.-JETP **7**, 41 (1958)].
117) M. A. Leontovich, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **40**, 907 (1961) [Sov. Phys.-JETP **13**, 634 (1961)].
118) M. Lax, Phys. Rev. **172**, 350 (1968).
119) S. J. Miyake and R. Kubo, Phys. Rev. Lett. **9**, 62 (1962).
120) L. V. Keldysh, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **47**, 1515 (1964) [Sov. Phys.-JETP **20**, 1018 (1965)].
121) G. Murayama, Phys. Lett. **31 A**, 537 (1970).
122) K. Tani, Progr. Theor. Phys. **32**, 167 (1964).
123) V. P. Kalashnikov, Teor. Mat. Fiz. **9**, 94, 406 (1971); **11**, 117 (1972) [Theor. Math. Phys. **9**, 1003 (1971); 他の未翻訳論文].
124) Yu. A. Tserkovnikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **143**, 832 (1962) [Sov. Phys.-Doklady **7**, 322 (1962)]; Teor. Mat. Fiz. **4**, 119 (1970) [Teor. Math. Phys. **4**, 720 (1970)].
125) L. M. Roth, Phys. Rev. **186**, 428 (1969).
126) B. V. Thompson, Phys. Rev. **131**, 1420 (1964).
127) R. J. Elliott and D. W. Taylor, Proc. Phys. Soc. **83**, 189 (1964).
128) K. Nishikawa and R. Barrie, Can. J. Phys. **41**, 1135 (1963).
129) K. N. Pathak, Phys. Rev. **139**, A 1569 (1965).
130) K. D. Schotte and U. Schotte, Phys. Rev. **185**, 509 (1969).
131) J. Hubbard, Proc. Roy Soc. **A 276**, 238 (1963); **A 281**, 401 (1964); Proc. Phys. Soc. **84**, 455 (1964).
132) J. F. Cornwell, Proc. Roy. Soc. **A 284**, 423 (1964).
133) D.-J. Kim, Phys. Rev. **146**, 455 (1966).
134) H. Ueyama and T. Matsubara, Progr. Theor. Phys. **38**, 784 (1967).
135) T. Morita, J. Phys. Soc. Japan **28**, 1128 (1970); T. Morita, T. Horiguchi, and S. Katsura, Phys. Soc. Japan **29**, 84 (1970); T. Morita, **29**, 850 (1970).
136) F. Leoni and C. R. Natoli, J. Phys. **C 3**, 1462 (1970).

137) N. M. Plakida, Teor. Mat. Fiz. **5,** 147 (1970) [Theor. Math. Phys. **5,** 1047 (1970)].

138) K. W. H. Stevens and G. A. Toombs, Proc Phys. Soc. **85,** 1307 (1965).

139) J. F. Fernandez and H. A. Gersch, Proc. Phys. Soc. **91,** 505 (1967).

140) H. B. Callen, R. H. Swendsen, and R. A. Tahir-Kheli, Phys. Lett. **25 A,** 505 (1967).

141) G. L. Lucas and G. Horwitz, J. Phys. **A 2,** 503 (1969).

142) P. C. Kwok and T. D. Schultz, J. Phys. C **2,** 1196 (1969).

143) F. A. Kaempffer, *Concepts in Quantum Mechanics* (Academic, New York, (1965).

144) G. Källén, *Elementany Particle Physics* (Addison-Wesley, Reading, Mass., (1964).

145) W. E. Parry and R. E. Turner, Rep. Progr. Phys. **27,** 23 (1964).

146) M. Ichiyanagi, J. Phys. Soc. Japan **32,** 604 (1972).

147) M. Porsch, Phys. Stat. Sol. **39,** 477 (1970).

148) L. J. Sham, Phys. Rev. **139,** A 1189 (1965).

149) O. Litzman, Czech. J. Phys. **15,** 465 (1965).

150) R. A. Tahir-Kheli and D. ter Haar, Phys. Rev. **127,** 88, 95 (1962).

151) R. Kishore and S. K. Joshi, Phys. Rev. **186,** 484 (1969).

152) A. Oguchi, Progr. Theor. Phys. **43,** 257 (1970).

153) H. Mamada and F. Takano, Progr. Phys. **43,** 1458 (1970).

154) G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein, Phys. Rev. **36,** 833 (1930).

155) N. M. Krylov and N. N. Bogolyubov, p. 5 of Vol. Ⅱ of the "Selected Works in Three Volumes" (Kiev, 1970).

索　　引

あ　行

か　行

さ 行

た　行

な　行

は　行

ま 行

や 行

ら 行

訳者の現職

久保亮五　東京大学理学部教授 理学博士
鈴木増雄　東京大学理学部助教授 理学博士
山崎義武　東北大学工学部助手 理学博士

ズバーレフ
非平衡統計熱力学（上）　¥ 2,500

昭和51年6月30日 発行

監訳者　久保亮五（くぼりょうご）
訳者　鈴木増雄（すずきますお）
　　　山崎義武（やまざきよしたけ）

発行者　飯泉新吾

発行所　丸善株式会社
郵便番号 103　東京都中央区日本橋二丁目3番10号

印刷 中央印刷株式会社・製本 誠光社製本印刷株式会社

3042―2166―7924